Office - Pile


# Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

## Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

**Herausgeber:**

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzenstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 9. Ausgegeben am 1. Mai 1927. 28. Jahrgang.

No. 733. Printed in Germany.


## INHALT:


**Originalmitteilungen:**

R. Gans, Die Dielektrizitätskonstante im Rahmen der Wellenmechanik. S. 309—313.
F. Skaupy und W. Daudt, Elektronenströme und Raumladung in dichten Gasen. S. 313—315.
J. A. Stratton, Zerstreuungskoeffizient für kurze Wellen nach der Schrödingerschen Theorie. S. 316—323.
H. Müller, Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. S. 324—333.
F. Běhounek, Über die Verhältnisse der Radioaktivität im Uranpecherzbergbaurevier von St. Joachimsthal in Böhmen. S. 333—342.
J. Koenigsberger, Das magnetische Feld einer Stromquelle im Raum. S. 342—344.

**Zusammenfassende Berichte:**

G. Mierdel, Der Niedervoltbogen. S. 344—360.

**Besprechungen:**

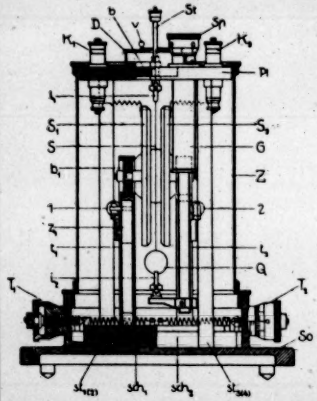
E. Stoner, Magnetism and Atomic Structure. S. 360.
I. Peters, Die Grundlagen der Musik. S. 361.
Fr. Nölke, Entwicklung im Weltall. S. 361.
H. Bongards, Feuchtigkeitsmessung. S. 361.
A. Haas, Die Welt der Atome. S. 362.
Ambronn-Festschrift der Kolloidchemischen Beihefte. S. 362.
R. E. Liesegang, Kolloidchemie. S. 362.
G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik. II. S. 362.
Guertlers Handbuch der Metallographie. S. 363.
R. Richter, Elektrische Maschinen. I. S. 363.

**Personalien.** S. 364.


VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

## Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

**München.**



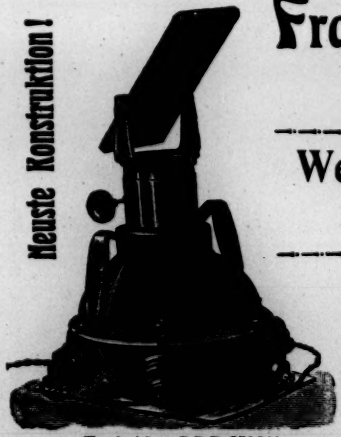
# Saiten-Elektrometer

**nach Lutz-Edelmann (neue Form).**

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Neuste Konstruktion!



Kugelepidiaskop. D.R.P. 250814.

# Franz Schmidt & Haensch

**Berlin S 42,** Prinzessinnenstraße 16

## Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

**Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.**

**Preislisten kostenlos.**

# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 9. 1. Mai 1927. Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1927. 28. Jahrgang.


INHALT:


**Originalmitteilungen:**

R. Gans, Die Dielektrizitätskonstante im Rahmen der Wellenmechanik. S. 309.

F. Skaupy und W. Daudt, Elektronenströme und Raumladung in dichten Gasen. S. 313.

J. A. Stratton, Zerstreuungskoeffizient für kurze Wellen nach der Schrödingerschen Theorie. S. 316.

H. Müller, Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. S. 324.

F. Běhounek, Über die Verhältnisse der Radioaktivität im Uranpecherzbergbaurevier von St. Joachimsthal in Böhmen. S. 333.

J. Koenigsberger, Das magnetische Feld einer Stromquelle im Raum. S. 342.

**Zusammenfassende Berichte:**

G. Mierdel, Der Niedervoltbogen. S. 344.

**Besprechungen:**

E. Stoner, Magnetism and Atomic Structure. S. 360.

I. Peters, Die Grundlagen der Musik. S. 361.

Fr. Nölke, Entwicklung im Weltall. S. 361.

H. Bongards, Feuchtigkeitsmessung. S. 361.

A. Haas, Die Welt der Atome. S. 362.

Ambronn-Festschrift d. Kolloidchemischen Beihefte. S. 362.

R. E. Liesegang, Kolloidchemie. S. 362.

G. Gehlhoff, Lehrbuch d. techn. Physik. II. S. 362.

Guertlers Handbuch der Metallographie. S. 363.

R. Richter, Elektrische Maschinen. I. S. 363.

**Personalien.** S. 364.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Die Dielektrizitätskonstante im Rahmen der Wellenmechanik.


Von Richard Gans.


Herr Manneback[1]) hat die elektrische Polarisation eines Mediums im elektrischen Felde nach den Regeln der Wellenmechanik unter der Annahme berechnet, daß die Molekel starr ist. Dadurch erhält er zwar den Anteil, der für hohe Temperaturen der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, wie das Debyesche Gesetz es verlangt, aber nicht das von der Temperatur unabhängige Glied, das seinen Ursprung der Deformation der Molekel unter dem Einfluß elektrischer Kräfte verdankt.

Am Schluß seiner ersten Arbeit fügt er dann hinzu, daß die Berücksichtigung der Elektronenverschiebung ein physikalisch unmögliches Resultat ergäbe, indem die Dielektrizitätskonstante logarithmisch mit der Temperatur zunehmen würde.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß das ein Irrtum ist, und daß auch die Schrödingersche Theorie die Formel ergibt, die man für hohe Temperaturen nach der statistischen Mechanik erwarten sollte.

Man hat zu dem Zweck im einfachsten Falle vom Modell des unstarren Rotators auszugehen, der einem elektrischen Felde $F$ ausgesetzt ist. Die ihm entsprechende Schwingungsgleichung entnehmen wir einer Arbeit Schrödingers[1]), indem wir nur das Störungsglied, welches dem Vorhandensein des Feldes entspricht, hinzufügen.

Dann gilt

$$\frac{\partial^2\chi^*}{\partial\varrho^2}+\left(\frac{1}{r_0+\varrho}\right)^2\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial\chi^*}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\chi^*}{\partial\varphi^2}\right]+[A-B\varrho^2+\varkappa(r_0+\varrho)\cos\vartheta)\chi^*=0. \quad (1)$$

Hier bedeutet nach Schrödinger $\varrho$ die Ablenkung des Elektrons aus seiner Gleichgewichtslage, $r_0$ den Abstand der beiden das Molekül schematisch repräsentierenden elektrisch geladenen Teilchen im Falle des Gleichgewichts; $\chi^*=r\psi$ ist die mit $r=r_0+\varrho$ multiplizierte Wellenfunktion, ferner ist

$$A=\frac{8\pi^2 m E}{h^2};\quad B=\frac{16\pi^4 m^2 \nu_0^2}{h^2};\quad \varkappa=\frac{8\pi^2 m}{h^2}eF \quad (2)$$

unter $E$ die Gesamtenergie, unter $\nu_0$ die klassisch gerechnete Schwingungszahl verstanden.

Es sind die Eigenfunktionen $\chi^*$ der Gleichung (1) zu bestimmen, die im Intervall $r=0$ bis $r=\infty$ oder, was dasselbe ist, von $\varrho=-r_0$ bis $\varrho=+\infty$ beschränkt bleiben und sogar für $r=0$ (d. h. $\varrho=-r_0$) verschwinden, denn sonst würde $\psi=\chi^*/r$ dort nicht beschränkt bleiben, und die zugehörigen Eigenwerte $A$ ermitteln.

1) C. Manneback, Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926; siehe auch ebenda **28**, 72, 1927.

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **79**, 524, 1926.

Dies Problem vereinfacht sich wesentlich, wenn man die Größe

$$\eta = \frac{h^2}{16\pi^4 \nu_0^2 J^2}, \tag{3}$$

wo $J = m r_0^2$ das Trägheitsmoment ist, als sehr klein gegen Eins ansieht und sie nur so weit berücksichtigt, daß man überhaupt in erster Näherung einen Einfluß der Deformation des Moleküls erhält. Das bedeutet, wie schon Schrödinger (l. c.) bemerkt, daß das Quadrat des Verhältnisses der Rotationsfrequenz zur Schwingungsfrequenz $\nu_0$ klein ist.

Dann darf man aber in (1) $1/r_0^2$ statt $\left(\frac{1}{r_0+\varrho}\right)^2$ setzen, was hier ohne Beweis bemerkt sein möge. Eigentlich müßte man diese Größe nach Potenzen von $\varrho/r_0$ entwickeln, ähnlich wie Schrödinger das getan hat, und würde so die Berechtigung unserer Behauptung erkennen. Dadurch dehnt sich der zugängliche Bereich der Variablen $\varrho$ anstatt bis $\varrho = -r_0$ bis $\varrho = -\infty$ aus. Diese Ausdehnung nimmt auch Schrödinger stillschweigend vor, indem er die Hermiteschen Orthogonalfunktionen als Lösungen seines Problems angesehen hat, die ja auch nicht für $\varrho = -r_0$, sondern für $\varrho = -\infty$ verschwinden. Dies Verfahren ist unbedenklich, wenn die praktisch in Frage kommenden Werte der Gesamtenergie klein gegen $2\pi^2\nu_0^2 J$ sind.

Bezeichnen wir symbolisch

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial\chi^*}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\chi^*}{\partial\varphi^2} = \{\chi^*\},$$

so lautet Gleichung (1)

$$\frac{\partial^2\chi^*}{\partial\varrho^2} + \frac{1}{r_0^2}\{\chi^*\} + [A - B\varrho^2 + \varkappa(r_0+\varrho)\cos\vartheta]\chi^* = 0. \tag{1'}$$

Wir dividieren diese Gleichung durch $\sqrt{B}$, führen die neuen Bezeichnungen ein

$$\sqrt[4]{B}\cdot\varrho = x;\quad \sqrt[4]{B}\,r_0 = a;\quad \frac{A}{\sqrt{B}} = \Lambda^*;\quad \frac{\varkappa}{B^{1/4}} = \lambda \tag{4}$$

und erhalten so

$$\frac{\partial^2\chi^*}{\partial x^2} + \frac{1}{a^2}\{\chi^*\} + [\Lambda^* - x^2 + \lambda(a+x)\cos\vartheta]\chi^* = 0. \tag{5}$$

Nach (2), (3) und (4) besteht die Beziehung

$$\alpha^4 = \frac{1}{\eta}. \tag{6}$$

Wir entwickeln nun $\chi^*$ und $\Lambda^*$ nach Potenzen von $\lambda$, setzen also

$$\begin{aligned}\chi^* &= \chi + \lambda\chi' + \lambda^2\chi'' + \dots\\ \chi^* &= \Lambda + \lambda\Lambda' + \lambda^2\Lambda'' + \dots\end{aligned} \tag{7}$$

Dann gelten nach (5) für $\chi$, $\chi'$ und $\chi''$ die Gleichungen

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2} + \frac{1}{a^2}\{\chi\} + (\Lambda - x^2)\chi = 0 \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2\chi'}{\partial x^2} + \frac{1}{a^2}\{\chi'\} + (\Lambda - x^2)\chi' = -\Lambda'\chi - (a+x)\cos\vartheta\cdot\chi \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2\chi''}{\partial x^2} + \frac{1}{a^2}\{\chi''\} + (\Lambda - x^2)\chi'' = -\Lambda''\chi - [\Lambda' + (a+x)\cos\vartheta]\chi'. \tag{10}$$

Wir setzen $\chi$ als Produkt einer Kugelflächenfunktion und einer Funktion $R(x)$ an, d. h.

$$\chi = e^{ip\varphi}P_{n,p}(\cos\vartheta)R(x), \qquad n = 0, 1, 2, \dots, \tag{11}$$

wo $P_{np}$ eine zugeordnete Kugelfunktion bedeutet und $p = -n, -n+1, \dots 0, 1, \dots n$ sein kann (siehe Manneback l. c.) Dann gilt nach (8) für $R$ die Differentialgleichung

$$\frac{d^2R}{dx^2} + \left[\Lambda - \frac{n(n+1)}{a^2} - x^2\right]R = 0. \tag{12}$$

Die Lösungen derselben sind

$$R_l(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}H_l(x), \tag{13}$$

wo $H_l$ das Hermitesche Polynom $l$ter Ordnung ist und

$$\Lambda = 2l + 1 + \frac{n(n+1)}{a^2} \qquad l = 0, 1, 2 \dots \tag{14}$$

die Eigenwerte der Gleichung (12) ergibt.

Setzen wir die Lösung (11) in die rechte Seite von (9) ein, so folgt

$$\frac{d^2\chi'}{dx^2}+\frac{1}{a^2}\{\chi'\}+\left[2l+1+\frac{n(n+1)}{a^2}-\varkappa^2\right]\chi'=-A'\,e^{ip\varphi}P_{n,p}R_l-(\alpha+\varkappa)\cos\vartheta\cdot e^{ip\varphi}P_{n,p}R_l. \quad (15)$$

Zunächst ergibt sich

$$A'=0, \quad (16)$$

da die rechte Seite orthogonal zur Lösung der homogen gemachten Gleichung (15) sein muß und $e^{ip\varphi}\cdot P_{n,p}R_b$ der Faktor von $A'$, gerade die Lösung der homogenen Gleichung ist.

Ferner benutzen wir zur Umformung der rechten Seite von (15) die Beziehungen

$$\cos\vartheta\cdot P_{n,p}=\alpha_{n,p}P_{n+1,p}+\beta_{n,p}P_{n-1,p}, \quad (17a)$$

wo

$$\alpha_{n,p}=\frac{n-p+1}{2n+1};\ \beta_{n,p}\ \frac{n+p}{2n+1} \quad (17b)$$

und 1[1])

$$xR_l=\frac{1}{2}R_{l+1}+lR_{l-1}. \quad (17c)$$

Dabei ist $n\neq 0$ angenommen. Den Fall $n=0$ behandeln wir später besonders. Dann ergibt sich

$$\frac{\partial^2\chi'}{\partial x^2}+\frac{1}{a^2}\{\chi'\}+\left[2l+1+\frac{n(n+1)}{a^2}-\varkappa^2\chi'\right]$$
$$=-e_{2p\varphi}(\alpha_{np}P_{n+1,p}+\beta_{np}P_{n-1,p})\left(aR_l+\frac{1}{2}R_{l+1}+lR_{l-1}\right). \quad (18)$$

Die Form der rechten Seite zeigt, daß $\chi'$ sich folgendermaßen darstellen lassen muß:

$$\chi'=(C_1R_l+C_2R_{l+1}+C_3R_{l-1})P_{n+1,p}e^{ip\varphi}+(D_1R_l+D_2R_{l+1}+D_3R_{l-1})P_{n-1,p}e^{ip\varphi}. \quad (19)$$

Durch gliedweisen Vergleich der beiden Seiten von (18) nach Einsetzen von (19) ergeben sich die Koeffizienten

$$C_1=\frac{\alpha_n a^3}{2(n+1)} \qquad D_1=-\frac{\beta_n a^3}{2n}$$
$$C_2=\frac{\alpha_n}{4\left(1+\frac{n+1}{a^2}\right)} \qquad D_2=\frac{\beta_n}{4\left(1-\frac{n}{a^2}\right)} \quad (20)$$
$$C_3=-\frac{\alpha_n l}{2\left(1-\frac{n+1}{a^2}\right)} \qquad D_3=-\frac{\beta_n l}{2\left(1+\frac{n}{a^2}\right)}.$$

Da $a^4=\frac{1}{\eta}$ sehr groß ist, dürfen die Klammern in den Nennern von $C_2$, $C_3$, $D_2$, $D_3$ gleich Eins gesetzt werden, jedoch darf man nicht etwa $C_2$, $C_3$, $D_2$, $D_3$ gegen $C_1$ und $D_2$ vernachlässigen, wenn man überhaupt die Einwirkung der Elektronenverschiebung erhalten will.

Für $\chi'$ ergibt sich also nach (19) und (20)

$$\chi'=e^{ip\varphi}\left\{\alpha_n P_{n+1,p}\left[\frac{a^3}{2(n+1)}R_l+\frac{1}{4}R_{l+1}-\frac{l}{2}R_{l-1}\right]\right.$$
$$\left.-\beta_n P_{n-1,p}\left[\frac{a^3}{2n}R_l-\frac{1}{4}R_{l+1}+\frac{l}{2}R_{l-1}\right]\right\}. \quad (21)$$

Diese Gleichung sowie (11) hat man nun in die rechte Seite von (10) einzusetzen und wiederum zur Umformung der rechten Seite von (10) die Beziehungen (17) zu benutzen. Sodann muß rechts der Faktor von $e^{ip\varphi}P_{n,p}R_l$ gleich Null gesetzt werden, da die rechte Seite orthogonal zur Lösung der homogen gemachten Gleichung (10) sein muß. Das gibt aber die Bedingung

$$A''-\frac{\gamma_{np}}{2}a^4+\frac{\delta_{np}}{4}=0, \quad (22)$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$\gamma_{np}=\frac{\beta_n\alpha_{n-1}}{n}-\frac{\alpha_n\beta_{n+1}}{n+1};\qquad \delta_{np}=\beta_n\alpha_{n-1}+\alpha_n\beta_{n+1}, \quad (23)$$

und die $\alpha$ und $\beta$ durch (17b) definiert sind.

1) Siehe z. B. R. Courant u. D. Hilbert, Methoden d. math. Phys. I. Berlin 1924. S. 76.

Somit folgt schließlich aus (7), (16) und (22)

$$\Lambda^*_{l,n,p} = 2l + 1 + \frac{n(n+1)}{a^2} + \left(\frac{\gamma_{np}}{2} a^4 - \frac{\delta_{np}}{4}\right)\lambda^2. \tag{24}$$

Es erübrigt noch, den Fall $n = p = 0$ zu behandeln.

Nach (11) ist

$$\chi = R_l(\varkappa) = P_0 R_l, \tag{25}$$

und da

$$\cos\vartheta \cdot P_0 = P_1 \tag{17'}$$

ist, so wird analog wie vorher $\Lambda' = 0$ und

$$\chi' = e^{i\varphi q} P_1 \left[\frac{a^3}{2} R_l + \frac{1}{4} R_{l+1} - \frac{l}{2} R_{l-1}\right], \tag{26}$$

und setzt man diesen Wert sowie (25) in (10) ein, so erhält man als Bedingung der Orthogonalität die (22) entsprechende Gleichung

$$\Lambda'' + \frac{a^4}{6} + \frac{1}{12} = 0$$

und somit

$$\Lambda^*_{l,0,0} = 2l + 1 - \left(\frac{a^4}{6} + \frac{1}{12}\right)\lambda^2. \tag{27}$$

Nach (4) ist nun $\Lambda^* = \frac{A}{\sqrt{B}}$, und nach (2) hat diese Größe den Wert $\frac{2E}{h\nu_0}$. Wir bilden jetzt, ebenso wie Manneback, die Zustandssumme

$$\zeta = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

wo $i$ irgendeine Kombination $l$, $n$, $p$ ist, und entwickeln die Exponentialfunktionen, die $\lambda^2$ enthalten. So wird

$$\zeta = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=-n}^{+n} e^{-\frac{h\nu_0}{kT}\left(l+\frac{1}{2}\right)} e^{-\frac{n(n+1)}{a^2}\cdot\frac{h\nu_0}{2kT}} \left[1 - \left(\frac{\gamma_{np}}{2} a^4 - \frac{\delta_{np}}{4}\right)\frac{\lambda^2}{kT}\frac{h\nu_0}{2}\right] + \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_0}{kT}\left(l+\frac{1}{2}\right)}\left[1 + \left(\frac{a^4}{6} + \frac{1}{12}\right)\frac{\lambda^2}{kT}\frac{h\nu_0}{2}\right]. \tag{28}$$

Setzen wir

$$\sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_0}{kT}\left(l+\frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}} = \Theta,$$

ferner

$$\frac{h\nu_0}{2a^2 kT} = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT} = \sigma; \quad \frac{\mu F}{kT} = \varphi, \tag{29}$$

wo $\mu = e r_0$ das permanente Moment der Molekel ist, so wird nach (2) und (4)

$$a^4 \frac{\lambda^2}{kT}\cdot\frac{h\nu_0}{2} = \frac{\mu^2 F^2}{k^2 T^2}\cdot\frac{1}{\sigma} = \frac{\varphi^2}{\sigma}$$

und

$$\zeta = \Theta\left\{\sum_{l=1}^{\infty} e^{-n(n+1)\sigma} \sum_{p=-n}^{+n}\left[1 - \left(\frac{\gamma_{np}}{2} - \frac{\delta_{np}}{4a^4}\right)\frac{\varphi^2}{\sigma} + 1 + \left(1 + \frac{1}{2a^4}\right)\frac{\varphi^2}{6\sigma}\right\}.$$

Nun ist

$$\sum_{p=-n}^{+n} 1 = 2n + 1; \quad \sum_{p=-n}^{+n} \gamma_{np} = 0; \quad \sum_{p=-n}^{+n} \delta_{np} = \frac{2n+1}{3}.$$

Damit folgt

$$\zeta = \Theta\left\{\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-n(n+1)\sigma} + \frac{\eta}{12}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)e^{-n(n+1)\sigma}\frac{\varphi^2}{\sigma} + \left(1 + \frac{\eta}{2}\frac{\varphi^2}{6\sigma}\right)\right\}$$

$$= \Theta\left\{\left(1 + \frac{\eta}{12}\cdot\frac{\varphi^2}{\sigma}P + \frac{\varphi^2}{6\sigma}\right\}. \tag{30}$$

Hier ist $P = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-n(n+1)\sigma}$, und nach (6) haben wir $\frac{1}{a^4}$ durch $\eta$ ersetzt.

Nun berechnet sich die Polarisation $\mathfrak{P}$ durch die Gleichung (siehe Manneback)

$$\mathfrak{P} = N\mu \frac{\partial \log \zeta}{\partial \varphi},$$

wenn sich $N$ Molekeln in der Volumeinheit befinden. Also wird nach (29) und (30)

$$\mathfrak{P} = \frac{N\mu^2}{3kT}\left(\frac{\eta}{2\sigma} + \frac{1}{P\sigma}\right) F.$$

Für sehr hohe Temperaturen, d. h. sehr kleine $\sigma$, wird $P = \frac{1}{\sigma}$, somit

$$\mathfrak{P} = \left(\frac{N\mu^2}{3} \cdot \frac{1}{4\pi^2 \nu_0^2 J} + \frac{N\mu^2}{3kT}\right) F = \left(\frac{Ne^2}{3g} + \frac{N\mu^2}{3kT}\right) F. \qquad (21)$$

Hier ist $g = 4\pi^2 \nu_0^2 m$ die Konstante der quasielastischen Bindung, d. h. wir erhalten für hohe Temperaturen genau die Formel der statistischen Mechanik.

Königsberg Pr., II. Physikalisches Institut, 18. März 1927.

(Eingegangen 23. März 1927.)

## Elektronenströme und Raumladung in dichten Gasen.

(Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.)

Von Franz Skaupy und Walter Daudt.

Schon in den Kriegsjahren 1917/18 hatte der erstgenannte Verfasser gelegentlich bemerkt, daß Verstärkerröhren, wenn sie mit den für die sog. gasgefüllten Lampen verwendeten Gasen (Stickstoff, Argon + Stickstoff) bei dem üblichen Druck von etwa $^2/_3$ Atm. gefüllt werden, ganz ähnliche Erscheinungen, wenn auch schwächer ausgeprägt, zeigen wie evakuierte Röhren, nämlich einen von der Gittervorspannung abhängigen, also auf Raumladung beruhenden Elektronenstrom ohne jede Neigung zu leuchtender Glimmentladung oder Lichtbogenbildung. Auch wurde beobachtet, daß bereits die geringen Verunreinigungen, die sich beim Brennen der Röhre entwickeln, den Elektronenstrom erheblich herabsetzen können. Da diese recht merkwürdigen und interessanten Erscheinungen für das Studium der Vorgänge in gasgefüllten Lampen wichtig erschienen, haben wir sie neuerdings genauer untersucht, worüber im folgenden berichtet werden soll:

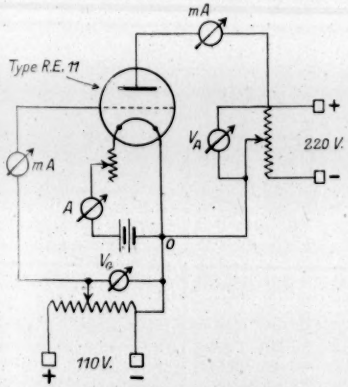



Fig. 1.

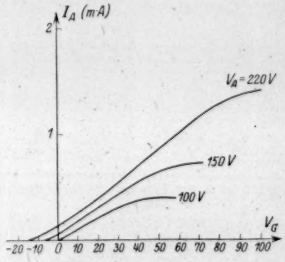



Fig. 2.
300 mm $N_2$; $i_H = 0{,}98$ Amp.

Die Untersuchungen sind an Kathodenröhren der Telefunken-Type R E 11 ausgeführt worden. Vor der Füllung mit Stickstoff wurden die Röhren $^1/_2$ Stunde mit der Diffusionspumpe bei

400° gepumpt und anschließend die Entgasung von Anode und Gitter durch Elektronenbombardement vorgenommen. Darauf erfolgte die Füllung mit über Phosphorpentoxyd getrocknetem, gereinigtem Stickstoff. Die Aufnahme der Charakteristiken geschah mit der in Fig. 1 wiedergegebenen Schaltung.

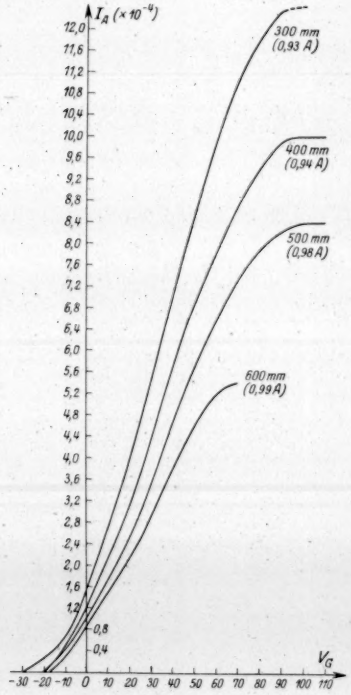



Fig. 3.
Charakteristiken für verschied. $N_2$-Füllungen (ca. 1875° C). (220 V. Anodenspg.)
Bei Füllungen unter 300 mm tritt Kurzschlußgefahr ein!

Dabei bedeuten:

$V_A$ = Anodenspannung,
$V_G$ = Gitterspannung,
$i_A$ = Anodenstrom,
$i_H$ = Heizstrom.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des Anodenstroms von der Gitterspannung ($i_A = fV(G)$) für verschiedene Anodenspannungen bei einem Fülldruck von 300 mm Hg. Um den Einfluß des Fülldruckes auf die Charakteristiken festzustellen, wurden Versuche mit den Fülldrucken 300, 400, 500, 600 mm Hg vorgenommen und stets die Temperatur des Heizfadens auf etwa 1875° C gehalten; die Anodenspannung betrug 220 Volt. Das Ergebnis zeigt Fig. 3. Bei Fülldrucken unterhalb 300 mm tritt meist bereits bei Gitterspannungen von etwa + 20 Volt Kurzschluß durch Lichtbogenbildung (Glimmlicht) ein. Fig. 4 zeigt den Vergleich mit Kathodenröhren ohne Stickstoffüllung (Vakuum). Die Kurven I geben die Charakteristiken von 2 Verstärkerröhren bei $V_A = 220$ Volt und einer Heizfadentemperatur von etwa 2050° C wieder, die Kurven II die entsprechenden bei 300 mm Stickstoffüllung. Im letzteren Falle sind also die Sätti-

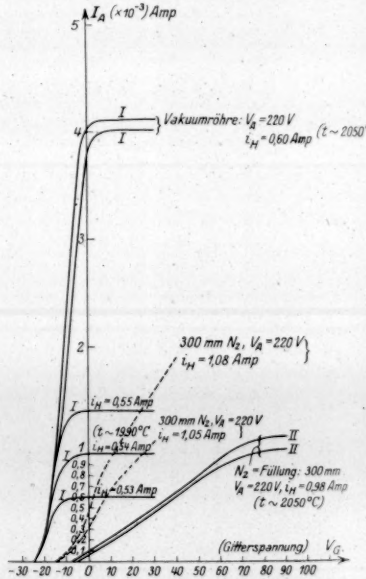



Fig. 4.

gungsströme etwa 1,1 $m_A$ gegenüber 4,1 $m_A$ bei Vakuumröhren, d. h. durchschnittlich 4 mal so klein. Ferner wurde der Einfluß verschiedener Drahtstärken untersucht, und zwar für Drähte von 23,5, 38 und 50 $\mu$ (Fig. 5). Der entsprechende Unterschied in den Charakteristiken ist nur unbedeutend.

Schließlich sollte auch der Einfluß verschiedener Verunreinigungen des Stickstoffs festgestellt werden. Es wurde zunächst Kohlenoxyd ver-

wendet, das in Mengen von $^1/_{10}$, $^1/_2$ und 1 mm auf 300 mm $N_2$, also von $^1/_{30}$, $^1/_6$, $^1/_3$ Proz. der Stickstoffüllung zugesetzt wurde. Die Emission wird dadurch auf das 4- bis 9fache herabgesetzt (Fig. 6). Es zeigt sich, daß während des Brennens nach etwa 20 sec die Emission wieder ständig zunimmt, so daß die Kurven an

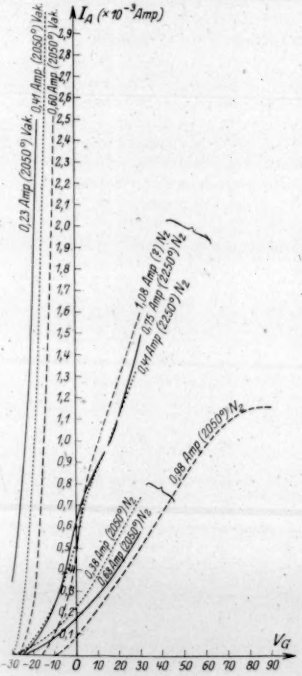



Fig. 5.
(Anodenspannung stets + 220 V.)
Charakteristiken f. Verstärkerröhren mit 300 mm $N_2$-Füllung.
Drahtstärke 50 $\mu$
Drahtstärke 38 $\mu$
Drahtstärke 23,5 $\mu$
Drahtstärke 14 $\mu$

derselben Röhre und mit derselben Füllung nicht reproduziert werden können. Nach 5 bis 10 Minuten hört diese Zunahme auf und hat einen Endwert erreicht, der im Mittel 20 Proz. tiefer liegt als für reinen Stickstoff. Demnach bleiben etwa 0,03 Proz. $CO$ in der Röhre.

Bei einem Zusatz von $^1/_{30}$ Proz. $CO_2$, d. h. $^1/_{10}$ mm $CO_2$ auf 300 mm $N_2$ tritt sofort Schwärzung von Anode und Gitter auf, die Röhre brennt bald durch. Das $CO_2$ hat sich zersetzt und der gebildete $O_2$ den Draht angegriffen. Die Heizstromstärke nahm ständig ab, während die Temperatur des Drahtes erheblich anstieg.

Bei Zusätzen von $H_2$ konnten keine reproduzierbaren Kurven erhalten werden, es sei denn, daß die Messung sehr schnell vorgenommen wurde. Bei Gitterspannungen von etwa

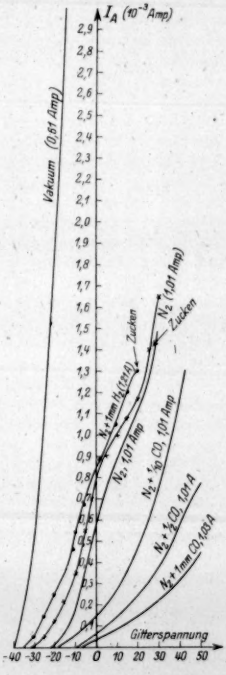



Fig. 6. Anodenspannung = 220 Volt $\sim 2100°$ abs.
$N_2$ = Fülldruck = 300 mm
+ Gaszusätzen
1) 1 mm $H_2$ auf 300 mm $N_2$
2) $^1/_{10}$ „ $CO$ „ „
3) $^1/_2$ „ $CO$ „ „
4) $^1/_2$ „ $CO$ „ „

+ 20 Volt schwankte der Emissionsstrom ruckweise hin und her (Oszillationen); diese Erscheinung ist auch in der Literatur anläßlich von Messungen über Niedervoltglimmerscheinungen mittels Kathodenröhren bekannt (G. Stead, B. Frevelyan, Low Voltage Glowes in $H_2$'', Ref. Chem. Zentralbl. **3**, 333/34, 1925).

Herrn Dr. Ewest haben wir für wertvolle Mitarbeit zu danken.

(Eingegangen 4. April 1927.)

## Zerstreuungskoeffizient für kurze Wellen nach der Schrödingerschen Theorie.

Von J. A. Stratton.

In der 4. Mitteilung seiner kürzlich erschienenen Arbeiten über Wellenmechanik[1]) hat Schrödinger eine Dispersionstheorie entwickelt. Er findet für die Sekundärstrahlung einen Ausdruck, der fast identisch ist mit dem von Kramers und Heisenberg[2] abgeleiteten. Diese Formel gilt jedoch nur für optische Frequenzen, d. h. im Gebiete, in dem die Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls viel größer ist als die größte Dimension, die man gewöhnlich dem Elektron zuschreibt. In der vorliegenden Arbeit soll diese Theorie auf das Gebiet der kürzesten Röntgen- und Gammastrahlen ausgedehnt werden, indem wir schließlich zum Grenzfall unendlich hoher Frequenz der störenden Lichtquelle übergehen. Wir knüpfen dabei an die von Schrödinger und Fues vorgeschlagene allgemeine Methode der Störungen an, wobei jedoch gewisse Abänderungen der anfänglichen Annahmen nötig werden. Die Rechnungen werden für den einfachen Fall des Wasserstoffatoms durchgeführt. Bei dieser Erweiterung der Dispersionstheorie führt die neue Wellenmechanik wohl zum ersten Mal zu einem Resultat, das in vollkommenem Widerspruch zu den Ergebnissen der früheren Theorie steht, aber das doch von den Experimenten bestätigt zu werden scheint.

Die Wellengleichung des ungestörten Wasserstoffatoms lautet nach Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0.$$

Zur Lösung machen wir den Ansatz:

$$\psi = u \cdot e^{\frac{2\pi i E t}{h}},$$

worin die Eigenwerte $E$ durch

$$E_l = -\frac{2\pi^2 \cdot m e^4}{h^2 \cdot l^2} \qquad l = 1, 2, 3 \ldots$$

und die Eigenfunktionen durch

$$u_{lmn} = \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} m\varphi \cdot P_{n,m}(\cos\vartheta) \cdot \eta^n \cdot e^{-\frac{\eta}{2}} L^{2n+1}_{n+l}(\eta)$$

$$\eta = \frac{2r}{l a_0} \qquad (l > n)$$

gegeben werden.

Im letzten Ausdruck bedeutet $a_0$ der „Radius der ersten Wasserstoffbahn", $P_{n,m}(\cos\vartheta)$ die $m$-te „zugeordnete" Kugelfunktion $n$-ter Ordnung und $L^{2n+1}_{n+l}(\eta)$ die $2n+1$-te Derivierte des $n+l$-ten Laguerreschen Polynoms[3]).

1) Ann. d. Phys. (4) **81**, 109, 1926.
2) Zeitschr. f. Phys. **31**, 681, 1925.
3) Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 437, 1926.

In der oben erwähnten Arbeit nimmt Schrödinger an, daß innerhalb des in Betracht kommenden Frequenzbereiches die Wirkung des magnetischen Vektors der störenden Lichtwelle gegen die des elektrischen Vektors vernachlässigt werden darf, und daß letztere aus einem skalaren Potential abgeleitet werden kann, das sich unmittelbar zum elektrostatischen Potential des ungestörten Problems addieren läßt. In unserem Falle hoher Frequenzen sind nun diese Annahmen nicht länger gültig, und infolgedessen ist man gezwungen, von der allgemeinen Wellengleichung eines beliebigen elektromagnetischen Feldes auszugehen. Diese allgemeine Gleichung ist unabhängig von Schrödinger, Gordon und Bursian[1]) abgeleitet worden. Vernachlässigt man die relativistische Verallgemeinerung, so bekommt man

$$\sum_{\alpha=1}^{4}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_\alpha^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V_0]\psi - \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum_{\alpha=1}^{4} A_\alpha \frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha} - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2}\sum_{\alpha=1}^{4} A_\alpha^2 \psi = 0, \tag{2}$$

worin der elektromagnetische Vektor des störenden Feldes durch folgende Beziehungen bestimmt ist.

$$\mathfrak{H} = \operatorname{curl} A$$

$$\mathfrak{E} = -\frac{\dot{A}}{c} - \operatorname{grad}\varphi$$

$$x_4 = ict.$$

Im Falle eines statischen elektrischen Feldes (Stark-Effekt) wird $\dot{A}$ gleich Null und auch im Falle, daß die Frequenz der einfallenden Welle verhältnismäßig niedrig ist, darf $\frac{\dot{A}}{c}$ gegen grad $\varphi$ vernachlässigt werden. Unter diesen Umständen ist das Verfahren Schrödingers, ein kleines skalares Potential dem elektrostatischen Kernpotential $V_0$ zu addieren, gerechtfertigt. Mit zunehmenden Frequenzen dagegen ist diese Vernachlässigung immer weniger und weniger statthaft, und im Fall höchster Frequenzen dürfen wir sogar grad $\varphi$ gegen $\frac{\dot{A}}{c}$ vernachlässigen.

Läßt man Glieder in $\frac{1}{c^2}$ fort, so wird

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V_0]\psi = \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum_{x=1}^{3} A_x \frac{\partial\psi}{\partial x_x}. \tag{3}$$

1) Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **81**, 109, 1926; Gordon, „Compton Effekt", Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1926; V. Bursian, Zeitschr. f. Phys. **40**, 708, 1927.

Der Energie- oder Frequenzparameter $E$ wird zunächst in gewöhnlicher Weise eliminiert, indem man

$$E\psi = -\frac{hi}{2\pi}\frac{\partial \psi}{\partial t}$$

in (3) einführt. Es ergibt sich dann die allgemeine Gleichung des gestörten Problems:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V_0 \psi - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum_{\varkappa=1}^{3} A_\varkappa \frac{\partial \psi}{\partial x_\varkappa}. \tag{4}$$

Die Polarisation der einfallenden störenden Welle sei bestimmt durch die Beziehungen:

$$\mathfrak{E}_x = F_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{z}{\lambda}\right) \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$
$$\mathfrak{H}_x = 0 \qquad \mathfrak{H}_y = H \qquad \mathfrak{H}_z = 0$$
$$A_x = A_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{z}{\lambda}\right) \quad A_y = 0 \quad A_z = 0.$$

Die Grundgleichung unseres gestörten Problems ist nun endlich:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\psi^* + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\frac{e^2}{r}\psi^* - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \\ = \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{z}{\lambda}\right)\frac{\partial \psi^*}{\partial x}.\end{aligned}\right| \tag{5}$$

Setzt man die linke Seite gleich Null, so geht (5) in die einfache Gleichung (1) des ungestörten Problems über. Die Lösung $\psi^*$ des gestörten Problems schreiben wir als

$$\psi^* = \psi + w(x, y, z, t), \tag{6}$$

worin $\psi$ die Lösung von (1) ist und $w\,(x, y, z, t)$ die durch das störende Potential hervorgerufene Abänderung von $\psi$. Die Funktion $w$ sowie ihre ersten Ableitungen sollen klein sein gegen $\psi$ bzw. ihre entsprechenden Ableitungen.

Mit dem Ansatz (6) lautet Gleichung (5):

$$\left.\begin{aligned}\Delta w + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\frac{e^2}{r} w - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{z}{\lambda}\right)\frac{\partial \psi}{\partial x} \\ = \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0 \frac{\partial u_l}{\partial x}\left\{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_l + h\nu)} \cdot e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}} + e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_l - h\nu)} \cdot e^{\frac{2\pi i z}{\lambda}}\right\}\end{aligned}\right| \tag{7}$$

Produkte des Zusatzgliedes $w$ mit dem Störungspotential dürfen vernachlässigt werden. Der Gleichung (7) wird durch den Ansatz Genüge geleistet:

$$w = w_+ e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l + h\nu)t} + w_- e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l - h\nu)t} \tag{8}$$

und $w_+$ werden bzw. durch folgende zwei inhomogenen Gleichungen bestimmt.

$$\left.\begin{aligned}\Delta w_+ + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E_l + h\nu + \frac{e^2}{r}\right] w_+ \\ = \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0 e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}}\frac{\partial u_l}{\partial x} \\ \Delta w_- + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E_l - h\nu + \frac{e^2}{r}\right] w_- \\ = \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0 e^{+\frac{2\pi i z}{\lambda}}\frac{\partial u_l}{\partial x}.\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

(9) wird gelöst, indem man für $w_\pm$ eine Reihe nach Eigenfunktionen ansetzt

$$w_\pm = \sum_{l'} \gamma^{\pm}_{ll'} u_{l'}.$$

Die Normierung der Eigenfunktionen ist vorausgesetzt und der Normierungsfaktor ergibt sich als

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{2n+1}{2}}\sqrt{\frac{(n-m)!}{(n+m)!}}\sqrt{\frac{(l-n-1)!}{[(n+l)!]^3}},$$

wenn $m = 0$. Für $m \neq 0$ erhält man einen $\sqrt{2}$ mal größeren Wert.

Setzt man nun in (9) ein, so wird:

$$\gamma^{+}_{ll'} = \frac{c^{+}_{ll'}}{\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E_l - E_{l'} + h\nu]}.$$

Die rechte Seite von (9) wird nun gleichfalls in eine Reihe nach Eigenfunktionen entwickelt:

$$\frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{e}{c} A_0 \cdot e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}}\frac{\partial u_l}{\partial x} = \sum_{l'} c^{+}_{ll'} u_{l'}$$

$$c^{+}_{ll'} = B\int e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}}\frac{\partial u_l}{\partial x} u_{l'} d\tau,$$

worin

$$B = \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c} A_0.$$

Geht man mit diesen Ansätzen in (9) ein, so wird:

In gleicher Weise erhält man:

$$c^{-}_{ll'} = B\int e^{+\frac{2\pi i z}{\lambda}}\frac{\partial u_l}{\partial x} u_{l'} d\tau$$

$$\gamma^{-}_{ll'} = \frac{c^{-}_{ll'}}{\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - E_{l'} - h\nu]}$$

$$w_l = \sum_{l'=0}^{\infty} u_{l'}\left\{\frac{c^{+}_{ll'} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l + h\nu)t}}{E_l - E_{l'} + h\nu} + \frac{c^{-}_{ll'} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l - h\nu)t}}{E_l - E_{l'} - h\nu}\right. \tag{10}$$

Die Ableitung einer Funktion in irgend einer Richtung ist gleich der Komponente oder Projektion des Gradienten der Funktion in dieser Richtung.

Es sei die Transformation in Polarkoordinaten:

$$x = r\sin\Theta\cos\varphi \quad y = r\sin\Theta\sin\varphi \quad z = r\cos\Theta.$$

Die orthogonalen Komponenten des Gradienten lauten in Polarkoordinaten

$$\operatorname{grad} u = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial \vartheta}, \quad \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial u}{\partial\varphi}.$$

Die Projektionen dieser Komponenten auf die $x$-Achse sind:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r}\sin\Theta\cos\varphi + \frac{1}{r}\cos\Theta\cos\varphi\frac{\partial u}{\partial\Theta} - \frac{1}{r\sin\Theta}\sin\varphi\frac{\partial u}{\partial\varphi}.$$

Mit Hilfe der im Anhang abgeleiteten Beziehung

$$\sin\Theta\frac{d}{d\Theta}P_{n,m}(\cos\Theta) = \frac{n(n+1-m)}{2n+1}P_{n+1,m}(\cos\vartheta) - \frac{(n+1)(n+m)}{2n+1}P_{n-1,m}(\cos\vartheta)$$

gelangt man nun sehr leicht zum Ausdruck für den partiellen Differentialquotienten der Eigenfunktion:

$$\frac{\partial u_l}{\partial x} =$$

$$\frac{2}{la_0}\cos m\varphi\cos\varphi\cdot\sin\Theta P_{n,m}\cdot\eta^{n-1}\cdot e^{-\frac{\eta}{2}}\left[nL_{n+l}^{2n+1} - \frac{1}{2}\eta L_{n+l}^{2n+1} + \eta L_{n+l}^{2n+2}\right] \quad (A)$$

$$+\frac{2}{la_0}\cos m\varphi\cos\varphi\cdot\frac{\cos\Theta}{\sin\Theta}\left[\frac{n(n+1-m)}{2n+1}P_{n+1,m} - \frac{(n+m)(n+1)}{2n+1}P_{n-1,m}\right]\eta^{n-1}\cdot e^{-\frac{\eta}{2}}L_{n+l}^{2n+1} \quad (B) \quad (11)$$

$$+\frac{2}{la_0}m\sin m\varphi\sin\varphi\cdot\frac{1}{\sin\Theta}P_{n,m}\cdot\eta^{n-1}\cdot e^{-\frac{\eta}{2}}L_{n+l}^{2n+1}. \quad (C)$$

Zur Bestimmung der Konstanten $c_{ll'}^{+}$ müssen wir das Produkt aus der Exponentialgröße, der Ableitung (11), der Reihe der Eigenfunktionen $u_{l'}$ und dem Volumenelement $r^2\cdot\sin\Theta\cdot dr\cdot d\Theta\cdot d\Theta$ bilden, und dies über den ganzen Raum integrieren. Die Indizes $lmn$ beziehen sich selbstverständlich auf den Zustand, in welchem sich das Atom gerade befindet, wenn die Lichtwelle es antrifft; die Indizes $l'm'n'$ dagegen bezeichnen nur die mathematische Entwicklung nach einer Reihe orthogonaler normierter Eigenfunktionen.

Die Integration wird durch Berücksichtigung folgender Beziehungen sehr erleichtert.

$$\int_0^{2\pi}\cos m\varphi\cdot\cos m'\varphi\cdot\cos\varphi\cdot d\varphi = \begin{cases} 0 & m - m' \neq \pm 1 \\ \frac{\pi}{2} & m - m' = \pm 1 \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi}\sin m\varphi\cdot\cos m'\varphi\cdot\sin\varphi\cdot d\varphi = \begin{cases} 0 & m - m' \neq \pm 1 \\ \frac{\pi}{2} & m - m' = +1 \\ -\frac{\pi}{2} & m - m' = -1 \end{cases}$$

Hier wählen wir $m = m' - 1$.

Die Komponenten $B$ und $C$ der Ableitung (11) tragen infolge der Integralbeziehung

$$\left.\begin{aligned}\int_0^{\pi}\cos\vartheta\cdot\frac{d}{d\vartheta}P_{n,m}\cdot P_{n'm'}\cdot\sin\vartheta\,d\vartheta \\ + m\int_0^{\pi}P_{n,m}\cdot P_{n'm'}\cdot d\Theta = 0,\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wenn $m' = m - 1$

nicht zum Endergebnis bei.

Die übrigen Integrale werden durch fortgesetzte Teilintegration ausgewertet, die Glieder mit steigenden Potenzen von $\lambda$ ergibt. Da wir uns auf den Fall sehr kleiner Wellenlängen beschränken, dürfen wir alle Glieder bis auf die ersten vernachlässigen. Es wird dann:

$$\int_0^{\pi}e^{-\frac{2\pi ir\cos\Theta}{\lambda}}\sin^2\Theta P_{n,m}P_{n'm'}\,d\Theta = -\frac{\lambda^2}{4\pi^2r^2}n(n+1)\left\{e^{\frac{2\pi ir}{\lambda}} - (-1)^{n+n'}e^{-\frac{2\pi ir}{\lambda}}\right\}$$

$$+ \text{höhere Potenzen von } \lambda,$$

worin $m = 1$, $m' = 0$. Aus größeren Werten von $m$ ergeben sich Glieder, die höhere Potenzen von $\lambda$ enthalten.

$$\int_0^\infty \left(e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}} - (-1)^{n+n'} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}}\right) \eta^{n+n'-1} \cdot e^{-\eta} L_{n+l}^{2n+1} L_{n'+l'}^{2n'+1}\, dr = \frac{\lambda^2}{4!\pi^2 a_0}\,(l+1)!\,l'!\,l'\,(l^2-1)\,(l+2l') + \cdots$$

$$\int_0^\infty \left(e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}} - (-1)^{n+n'} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}}\right) \eta^{n+n'} \cdot e^{-\eta} L_{n+l}^{2n+1} L_{n'+l'}^{2n'+1}\, dr = -\frac{4\lambda^2}{4!\pi^2 a_0}\,(l+1)!\,l'!\,l'\,(l^2-1) + \cdots$$

$$\int_0^\infty \left(e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}} - (-1)^{n+n'} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}}\right) \eta^{n\ \ n'} \cdot e^{-\eta} L_{n+l}^{2n+2} L_{n'+l_r}^{2n'+1}\, dr = \frac{\lambda^2}{4!\pi^2 a_0}\,(l+1)!\,l'!\,l'\,(l^2-1)\,(l-2) + \cdots$$

In den letzten drei Integralen ist $r = \frac{l a_0}{2}\eta$ wie oben und die Indizes beschränken sich auf $n = 1$, $n' = 0$. Größere Werte liefern höhere Potenzen von $\lambda$. Die Methode der Integration ist im Anhang erläutert.

Fassen wir diese Ergebnisse jetzt zusammen, so erhalten wir nach leichter Reduktion für die Konstanten $c_{ll'}^{+}$:

$$c_{ll'}^{+} = -B\frac{\lambda^4}{4!\,\pi^3 l^2 a_0^2}(l+1)!\,l'!\,ll'\,(l^2-1)(l+l'). \tag{13}$$

Es ergibt sich ferner aus einer näheren Betrachtung der Integrale, daß in ihrer Auswertung Glieder mit geraden Potenzen von $\lambda$ unverändert bleiben, wenn der Exponentialfaktor $e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}}$ durch $e^{-\frac{2\pi i z}{\lambda}}$ ersetzt wird. In unserem Fall ist dann:

$$c_{ll'}^{+} = c_{ll'}^{-}.$$

Die neue Wellenfunktion $\psi^*$ ist also jetzt:

$$\psi^* = u_l e^{\frac{2\pi i}{h} E_l t} + \sum_{l'=1}^{\infty} \frac{c_{ll'}}{\frac{8\pi^2 m}{h^2}}\, u_{l'} \left\{ \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l + h\nu)t}}{E_l - E_{l'} + h\nu} + \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l - h\nu)}}{E_l - E_{l'} - h\nu} \right\}. \tag{14}$$

Nach der heuristischen Hypothese, die uns bisher zu scheinbar befriedigenden Resultaten geführt hat, ist der mit seinem konjugierten Wert $\overline{\psi}^*$ multiplizierte Feldskalar $\overline{\psi}$ der Dichte der Elektrizität als Funktion der Zeit und der Raumkoordinaten proportional. Im Falle des Einelektronenproblems ist die Proportionalitätskonstante gleich der klassischen „Ladung" des Elektrons. Es darf nicht vergessen werden, daß die Grundgleichung der Wellen die Verteilung von $\psi$ im Konfigurationsraum liefert, der sich hier zum gewöhnlichen dreidimensionalen Raum reduziert. Die Elektrizitätsdichte $\varrho$ ist:

$$\varrho = e \cdot \psi\overline{\psi},$$

$$e = \int \varrho\, d\tau = e \cdot \int \psi\overline{\psi}\, d\tau.$$

Nach derselben Hypothese ist irgendeine Raumkomponente des totalen wellenmechanischen Dipolmomentes durch:

$$P_y = \int M_y \psi\overline{\psi}\, d\tau \tag{15}$$

gegeben, worin $M_y$ die betreffende Dipolkomponente nach der klassischen Mechanik ist. In diesem Fall ist:

$$M_y = e \cdot y.$$

Die $y$-Richtung bezeichnet einfach die Richtung der Polarisationskomponente der Sekundärwelle, für die man sich gerade interessiert.

Der Gebrauch des Vektorpotentials statt eines skalaren Potentials in der Ausgangsgleichung (5) führt für die Konstanten $c_{ll'}$ zu einem imaginären Wert. Der konjugiert komplexe Wert von $\psi^*$ muß also wie folgt geschrieben werden:

$$\overline{\psi}^* = u_l e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t} - \sum_{l'=1}^{\infty} \frac{c_{ll'}}{\frac{8\pi^2 m}{h^2}}\, u_{l'} \left\{ \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_l + h\nu)t}}{E_l - E_{l'} + h\nu} + \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_l - h\nu)t}}{E_l - E_{l'} - h\nu} \right\}. \tag{16}$$

Bildet man jetzt das Produkt von (14) und (16) unter Vernachlässigung der Quadrate und Produkte der Störungsglieder untereinander, so erhält man nach Reduktion:

$$\psi^*\overline{\psi}^* = u_l^2 - \frac{h\nu}{\frac{4\pi^2 m}{h^2}} \left\{ e^{\pi i \nu t} - e^{-2\pi i \nu t} \right\} \sum_{l'=\nu}^{\infty} \frac{c_{ll'} u_l u_{l'}}{(E_l - E_{l'})^2 - h^2\nu^2}. \tag{17}$$

Aber nach (13) ist:

$$c_{ll'} = -\frac{i\lambda^4}{12\pi^2 l! a_0^2} \frac{eA_0}{ch} \cdot (l+1)!\, l'!\, ll'\,(l^2-1)(l+l').$$

$$\psi^*\bar{\psi}^* = u_l^2 - \frac{\lambda^4}{24\pi^4 m a_0^2} \frac{A_0 e h^2}{c} v \sin 2\pi v t \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{c' u_l u_{l'}}{(E_l - E_{l'})^2 - h^2 v^2} \tag{18}$$

Mittels der Gleichungen, die das Vektorpotential bestimmen, erhält man:

$$A_0 = -\frac{cF_0}{v} \frac{\cos 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)}{\sin 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)}, \tag{19}$$

Der Einfachheit halber schreiben wir:

$$c' = \frac{1}{l^2}\, l^2 (l+1)!\, l'!\, ll'\,(l^2-1)(l+l').$$

Wenn wir nun den Wert von $c_{ll'}$ in (17) einsetzen, so ergibt sich:

vorausgesetzt, wie wir es taten, daß grad $\varphi$ gegen $\frac{\dot{A}}{c}$ vernachlässigt werden darf. Dann wird (18) endlich:

$$\psi^*\bar{\psi}^* = u_l^2 + \frac{\lambda^4}{24\pi^4 a_0^2 m} h^2 e F_0 \frac{\cos 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)}{\sin 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)} \sin 2\pi v t \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{c' u_l u_l}{(E_l - E_{l'}) - h^2 v^2}. \tag{20}$$

Wir nehmen hier mit Schrödinger an, daß die störende Lichtwelle das Atom in einem Zustand antrifft, in welchem nur die eine freie Schwingung $l$ angeregt ist[1]).

Das resultierende elektrische Moment, dem die Zerstreuung zuzuschreiben ist, ist dann:

$$P = a_{ll'} + \frac{\lambda^4}{24\pi^4 c_0^2 m} h^2 c F_0 \frac{\cos 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)}{\sin 2\pi\left(vt - \frac{z}{\lambda}\right)} \sin 2\pi v t \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{c' b_{ll'}}{(E_l - E_{l'})^2 - h^2 v^2}, \tag{21}$$

worin:

$$b_{ll'} = \int M_z u_l u_{l'} d\tau.$$

Vergleichen wir jetzt dieses Resultat mit dem entsprechenden von Schrödinger. Er erhielt[2]):

$$P = a_{ll'} + 2F \cos 2\pi v t \sum_{l'=1}^{\infty} \frac{(E_l - E_{l'})\, a_{ll'} b_{ll'}}{(E_l - E_{l'})^2 - h^2 v^2},$$

$$a_{ll'} = \int M_z u_l u_{l'} d\tau. \tag{22}$$

Die Unterschiede zwischen (22) und (21) sind zuzuschreiben: erstens dem strengen Gebrauch des Vektorpotentials statt eines skalaren Potentials in (21), und zweitens der Vernachlässigung aller Glieder mit höheren Potenzen von $\lambda$ in der Integration. Vernachlässigt man den Quotienten $\frac{z}{\lambda}$ (große $\lambda$), so reduziert sich der trigonometrische Faktor von (21) sogleich auf den von (22). Dies war zu erwarten. Größeres Interesse bietet die Tatsache, daß die Eigenfrequenzdifferenzen $(E_l - E_{l'})$ im Zähler von (21) nicht auftreten, sondern statt ihrer das Quadrat der Wirkungskonstante $h$. Berücksichtigt man, daß die Eigenfunktionen der Integrale auf Eins normiert sind, und daß unsere Konstanten $c_{ll'}$ die Ableitung der Eigenfunktionen nach der $x$-Koordinate enthalten, so stellt man fest, daß die physikalische Dimension von (21) trotzdem die richtige bleibt. Die Nenner, welche die Resonanzstellen festlegen, bleiben unverändert. Andererseits verschwindet (21) für $E_l - E_{l'}$ nicht, wie es in (22) der Fall ist.

Betrachten wir für den Moment nur solche Faktoren, die durch die Beschränkung des Problems auf das Gebiet der hohen Frequenzen aufgetreten sind. Nach der klassischen Elektrodynamik ist der Strahlungsvektor der Sekundärstrahlung:

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^2 \ddot{y}^2}{c^3} = \frac{2}{3}\frac{(2\pi\nu)^4}{c^2} P^2. \tag{23}$$

Die Formeln des Zerstreuungsmomentes $P$ im Bereich der optischen Frequenzen enthalten das Quadrat der Frequenz $\nu$ im Nenner und infolgedessen wird der Massenabsorptionskoeffizient von der Frequenz unabhängig. In der Tat stimmt in diesem Gebiet der experimentell gemessene Zerstreuungskoeffizient mit dem durch die klassische Theorie erhaltenen Resultat überein.

1) Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 81, 120, 1926.
2) ibid.

$$\frac{\sigma}{\varrho} = \frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m^2c^4}N = 0{,}2\,, \qquad (24)$$

wo $N$ die Anzahl Elektronen pro Masseneinheit des Radiators ist. Nach dieser Formel kann also der Massenabsorptionskoeffizient niemals kleiner werden als der Grenzwert von ungefähr 0,2. Er kann jedoch anderer Ursachen wegen größer sein. Im Falle der schwereren Metalle zum Beispiel, wo die Abstände zwischen den Elektronen der zerstreuenden Materie klein sind gegen die Länge der einfallenden Welle, streuen die einzelnen Elektronen nicht länger unabhängig voneinander und es ergibt sich ein größerer Wert für $\frac{\sigma}{\varrho}$.

Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit wieder auf den Ausdruck (21) für das sekundärstrahlende Dipolmoment im Bereich sehr großer $v$, so bemerken wir das Vorhandensein eines neuen Faktors $\lambda^4 = \frac{c^4}{v^4}$. (Erinnern wir uns, daß (21) natürlich nur das erste und größte Glied einer Entwicklung nach steigenden Potenzen von $\lambda$ ist.) Damit werden wir zur nachstehenden Folgerung geführt, die in vollständigem Widerspruch zu den Ergebnissen der klassischen Elektrodynamik steht. Im Gebiete sehr hoher Frequenzen (etwa harte $X$-Strahlen und $\gamma$-Strahlen), nimmt die Sekundärstrahlung mit zunehmender Frequenz nach Gleichungen (21) und (23) ab, bis sie im Grenzfall von $\lambda = 0$ endlich zu Null wird.

Wenden wir uns jetzt den vorhandenen Beobachtungsergebnissen zu. Das Versagen der J. J. Thomsonschen Formel im Falle sehr harter Strahlen ist schon lange bekannt. Tatsächlich zeigt die Erfahrung, daß, je härter die einfallenden Strahlen sind, desto größer die Abweichung des beobachteten Wertes der Absorption von dem theoretischen ist, und zwar ist letzterer immer zu groß. Beobachtungen von Barkla, White und Ishino ergeben für $\frac{\sigma}{\varrho}$ Werte in der Nähe von 0,045, falls die primäre Strahlung von Radium $C$ herrührt[1]). Nach klassischen Überlegungen sollte ferner die Intensität der gestreuten Strahlen auf beiden Seiten einer dünnen Schicht Materie, die mit $\gamma$-Strahlen belichtet wird, gleich sein. Man beobachtet indessen, daß die Intensität der gestreuten Sekundärstrahlen auf der austretenden Seite größer ist als auf der einfallenden.

Es ist interessant, sich in diesem Zusammenhange wieder die Arbeiten A. H. Comptons[1]), von denen die erste 1918 erschienen ist, ins Gedächtnis zu rufen. Aus den eben erwähnten experimentellen Abweichungen von den Ergebnissen der klassischen Theorie schließt Compton, daß die gewöhnlichen Annahmen für die Größe des Elektrons kaum vollkommen richtig sein dürften, und daß die einzige annehmbare Erklärung dieser Abweichungen durch die Hypothese eines größeren Elektrons gegeben wird. Wird der Radius des Elektrons auf Grund seiner kinetischen Energie berechnet, so erhält man $10^{-13}$ cm. Compton schlägt vor, den Radius viel größer anzunehmen, und zwar ungefähr gleich der Wellenlänge der kürzesten $\gamma$-Strahlen, etwa $2 \times 10^{-10}$ cm, und zeigt, daß die Abnahme der Sekundärstrahlung mit wachsender Frequenz leicht durch die Phasendifferenz zwischen Strahlen, die durch verschiedene Teile des Elektrons gestreut werden, erklärt werden kann. Um schließlich die Tatsache zu erklären, daß die austretende Sekundärstrahlung von größerer Intensität ist als die einfallende, nimmt er ferner an, daß die verschiedenen Teile der Ladung des Elektrons gewisse Bewegungen unabhängig voneinander ausführen können.

In diesem „großen" Elektron von Compton erkennen wir sofort die wichtigsten Merkmale des Schrödingerschen Elektrons. Denn in der neuen Mechanik muß das starre punktähnliche Elektron von endlichen, bestimmten Dimensionen durch ein „Wellenpaket" ersetzt werden, dessen Gestalt mit der einer „Gaußschen Fehlerkurve" verglichen werden kann. Die Amplitude dieses räumlichen „Buckels" soll der Energie oder Elektrizitätsdichte proportional sein. Seine Breite im Bereich großer Amplitude entspricht dem „Durchmesser" des klassischen Elektrons. Außerhalb dieses Bereiches nimmt die Elektrizitätsdichte sehr rasch ab, wird jedoch nur im Unendlichen Null. Überdies ist das wellenmechanische Elektron nicht starr, sondern die Elektrizitätsdichte jedes Punktes im ganzen Raum besteht aus einer Superposition der Eigenschwingung der Wellengleichung.

Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die stets gern gegebenen Ratschläge herzlichst zu danken.

## Mathematischer Anhang.

Die Ausführung der in der vorliegenden Note gebrauchten Rechnungen mit Funktionen von Legendre und Laguerre sind eher mühsam als schwer. Einige Bemerkungen über die

1) R. G. Barkla and M. P. White, Phil. Mag. **34**, 275, 1917; M. Ishino, Phil. Mag. **33**, 140, 1917; vgl. auch Soddy u. Russell, Phil. Mag. **18**, 620 u. **19**, 725, 1910.

1) A. H. Compton, Phys. Rev. **11**, 330, 1918; **14**, 20 u. 247, 1919; **18**, 96, 1921.

angewandten Rechenmethoden können vielleicht die Arbeit anderer erleichtern.

Die zugeordneten Legendreschen Funktionen $m$ter Ordnung sind durch folgende Differentialgleichung definiert:

$$(1-x^2)P'_{n,m} - 2xP'_{n,m} - \frac{m^2}{1-x^2}P_{m,n} + n(n+1)P_{n,m} = 0,$$

wo:

$$P_{n,m} = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dx^m}P_n = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}P_n^m$$

und $P_n$ die gewöhnlichen Legrendreschen Polynome sind. Beziehungen zwischen diesen sind genügend bekannt. Wir haben zum Beispiel aus den Funktionentafeln von Jahnke und Emde:

$$(2n+1)P_n = P'_{n+1} - P'_{n-1}.$$

Differentieren wir $m$ mal und multiplizieren dann mit $(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$, so erhalten wir:

$$(2n+1)(1-x^2)^{\frac{m}{2}}P_n^m = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}P_{n+1}^m - (1-x^2)^{\frac{m}{2}}P_{n-1}^{m+1},$$

oder:

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_{n,m} = \frac{1}{2n+1}[P_{n+1,m+1} - P_{n-1,m+1}].$$

Von Jahnke und Emde entnehmen wir auch:

$$(x^2-1)P'_n = \frac{n(n+1)}{2n+1}[P_{n+1} - P_{n-1}],$$

aus welchem, nach $m$maliger Differentiation:

$$(x^2-1)P_n^{m+1} = \frac{n(n+1)}{2n+1}(P_{n+1}^m - P_{n-1}^m) - 2mxP_n^m - m(m-1)P_n^{m-1},$$

$$\frac{(x^2-1)}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}}P_{n,m+1} = \frac{n(n+1)}{2n+1}(P_{n+1,m} - P_{n-1,m}) - 2mxP_{n,m} - m(m-1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_{n,m-1}.$$

oder

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_{n,m+1} = \frac{m(m-1)-n(n+1)}{2n+1}[P_{n+1,m} - P_{n-1,m}] + 2mxP_{n,m}$$

$$= -\frac{n(n+1-2m)+m(m-1)}{2n+1}P_{n+1,m} + \frac{n(n+1+2m)+m(m+1)}{2n+1}P_{n-1,m},$$

$$\frac{d}{dx}P_{n,m} = \frac{mx}{x^2-1}P_{n,m} + \frac{1}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}}P_{n,m+1}$$

oder endlich, mit Gebrauch der oben gefundenen Beziehungen:

$$(x^2-1)\frac{d}{dx}P_{n,m} = \frac{n(n+1-m)}{2n+1}P_{n+1,m} - \frac{(n+1)(n+m)}{2n+1}P_{n-1,m},$$

die wir schon im Text benutzt haben, wo $x$ durch $\cos\vartheta$ ersetzt ist.

Zur Auswertung der Integrale gelangt man am leichtesten mit Hilfe der erzeugenden Funktionen:

$$J = \int_0^{\pi} e^{-\frac{2\pi i r\cos\Theta}{\lambda}} P_{n,m}P_{n',m'}\sin^2\Theta\, d\Theta$$

$$= \int_{-1}^{+1} e^{+\frac{2\pi i r\xi}{\lambda}}\cdot(1-\xi^2)^{\frac{m+m'+1}{2}}\frac{d^m}{d\xi^m}P_n\cdot\frac{d^{m'}P_{n'}}{d\xi^{m'}}d\xi,$$

wo:

$$\xi = -\cos\Theta \text{ und } \frac{m+m'+1}{2} = m.$$

Die erzeugende Funktion ist:

$$\sum_n P_n t^n = (1-2\xi t+t^2)^{-\frac{1}{2}},$$

$$\sum_n \frac{d^m}{d\xi^m} P_n t^n = \frac{d^m}{d\xi^m} (1 - 2\xi t + t^2)^{-\frac{1}{2}},$$

$$\sum_n \sum_{n'} t^n s^{n'} J = \int_{-1}^{+1} e^{\frac{2\pi i r \xi}{\lambda}} (1-\xi^2)^m \frac{d^m}{d\xi^m} (1 - 2\xi t + t^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{d^{m'}}{d\xi^{m'}} (1 - 2\xi s + s^2)^{-\frac{1}{2}} d\xi.$$

Durch Teilintegration:

$$\sum_n \sum_{n'} t^n s^{n'} J = \left| \frac{\lambda}{2\pi i r} e^{\frac{2\pi i r \xi}{\lambda}} (1-\xi^2)^m \frac{d}{d\xi^m} (1 - 2\xi t + t^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{d^{m'}}{d\xi^{m'}} (1 - 2\xi s + s^2)^{-\frac{1}{2}} \right|_{-1}^{+1}$$
$$+ \left| \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} e^{\frac{2\pi i r \xi}{\lambda}} m(-2\xi)(1-\xi^2)^{m-1} \frac{d^m}{d\xi^m} (1 - 2\xi t + t^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{d^{m'}}{d\xi^{m'}} (1 - 2\xi s + s^2)^{\frac{1}{2}} \right.$$
$$\left. + (1-\xi^2)^m \cdots \right|_{-1}^{+1} + \text{höhere Potenzen von } \lambda.$$

Das erste Glied verschwindet für alle Werte von $m$ an den Grenzen des Integrationsintervalls. Für $m > 1$ verschwindet gleichfalls das zweite Glied. Ist aber $m = 1$, $m' = 0$, so ergibt dieses:

$$-\frac{\lambda^2}{2\pi^2 r^2} \left[ e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}} t (1-t)^{-3} (1-s)^{-1} + e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} t (1+t)^{-3} (1+s)^{-1} \right].$$

Entwickelt man jetzt die Binome und schreibt die Koeffizienten von $t^n s^{n'}$ gleich $J$, so ergibt sich endlich:

$$J = -\frac{\lambda^2}{2\pi^2 r^2} \frac{n(n+1)}{2} \left[ e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}} + (-1)^{n+n'-1} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} \right].$$

Das Verfahren im Fall des Laguerreschen Polynoms ist ganz gleich. Hier ist die erzeugende Funktion:

$$\sum_l L_{n+l}^{(x)} \frac{t^{n+l}}{n+l)!} = \frac{e^{-\frac{t}{1-t} x}}{1-t} \qquad (l > n),$$

$$\sum_l L_{n+l}^{2n+1} \frac{t^l}{(n+l)!} = (-1)^{2n+1} \frac{t^{n+1}}{(1-t)^{2n+2}} e^{-\frac{t}{1-t} x},$$

$$J = \frac{la}{2} \int_0^\infty \left( e^{+\frac{\pi i l a_0}{\lambda} x} - (-1)^{n+n'} e^{-\frac{\pi i l a_0}{\lambda} x} \right) x^{n+n'-1} e^{-x} L_{n+l}^{2n+1} L_{n'+l'}^{2n'+1} dx \quad \left( r = \frac{l a_0}{2} x \right),$$

$$\sum_l \sum_{l'} \frac{t^l s^{n'}}{(n+l)!\,(n+l')!} J = \frac{t^{n+1} s^{n'+1}}{(1-t)^{2n+2} (1-s)^{2n'+2}} \int_0^\infty \left( e^{\frac{\pi i l a}{\lambda} x} - \right.$$
$$\left. - (-1)^{n+n'} e^{-\frac{\pi i l a}{\lambda} x} \right) x^{n+n'-1} e^{-x\left(1 + \frac{t}{1-t} + \frac{s}{2-s}\right)} dx.$$

Das Integral auf der rechten Seite berechnet man leicht durch Teilintegration. Es verschwindet immer an der oberen Grenze, jedoch nicht an der unteren im Falle, daß der Exponent von $x$ gleich Null ist und auch $n + n'$ ungeradzahlig, d. h. der Faktor zwischen Klammern ein cosinus ist. Diesen Bedingungen kann erst durch ein Glied in $\lambda^2$ mit $n = 1$, $n' = 0$ Genüge geleistet werden.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. techn. Hochschule, 6. Februar 1927.

(Eingegangen 22. Februar 1927.)

# Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen.

Von Hans Müller.

## Die Aktivität kleiner Ionen.

N. Bjerrum[1]) hat darauf hingewiesen, daß die Debyesche Theorie der starken Elektrolyte versagt, wenn man es mit Ionen zu tun hat, die sich in der Lösung auf ein hohes Potential aufladen, d. h. also für kleine und hochwertige Ionen, speziell in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Die Ursache dafür kann in zwei Richtungen gesucht werden. Einmal ist es sehr wahrscheinlich, daß in diesen Fällen die Voraussetzungen der Debyeschen Theorie nicht mehr erfüllt sind; die Feldstärken in der Umgebung kleiner Ionen werden so bedeutend, daß es sehr fraglich ist, ob dort mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels gerechnet werden darf, oder ob nicht die dielektrischen Sättigungserscheinungen der Debye-Langevinschen Dipoltheorie berücksichtigt werden müssen. Allgemein wird man überhaupt nicht mehr erwarten dürfen, daß das Verhalten kleiner Ionen durch die Angabe eines mittleren Ionendurchmessers allein charakterisiert werden kann, sondern es werden andere spezifische Eigenschaften der Ionen und wahrscheinlich auch des Lösungsmittels mit ins Spiel treten.

Aber auch wenn die Ansätze der Debyeschen Theorie streng zutreffend wären, so ist ein abweichendes Verhalten der kleinen Ionen zu erwarten, das nicht völlig den Debyeschen Formeln entspricht. Das folgt aus dem Umstande, daß Debye und Hückel[2]) in ihren Ableitungen durchwegs voraussetzen, daß für alle Ionen das Potential so gering ist, daß es erlaubt ist, den Faktor $e^{-z\frac{\varepsilon\psi}{kT}}$ durch $1 - z\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ zu ersetzen. Das ist aber für kleine Ionen sicher nicht der Fall.

Bevor man den Einfluß anderer Einwirkungen zur Erklärung des Verhaltens kleiner Ionen herbeizieht, wird es daher nötig sein, zuerst die Debyesche Rechnung für diese Ionen strenger durchzuführen. Das soll in dieser Arbeit geschehen. Es soll also das Verhalten kleiner Ionen studiert werden, unter der Voraussetzung, daß die Debyeschen Grundgleichungen ohne jede Änderung angewandt werden dürfen. Das Problem deckt sich somit mit der zitierten Arbeit Bjerrums. Während aber Bjerrum die Schwierigkeit der Lösung der Differentialgleichung für die Potentialverteilung dadurch umgeht, daß er die Ionen im Bereiche der hohen Feldstärken um ein kleines Ion als vollständig an dieses assoziiert annimmt und für diese Assoziation das Massenwirkungsgesetz ansetzt, soll hier keine solche Zusatzhypothese gemacht werden, sondern es soll das Problem rein auf dem Boden der Debyeschen Theorie gelöst werden. Das Resultat weicht von den Ergebnissen Bjerrums nur ganz unwesentlich ab, und bestätigt damit die Bjerrumschen Anschauungen.

Während aber die Bjerrumsche Arbeit leicht zu dem falschen Schlusse[1]) verleiten möchte, daß man es bei kleinen Ionen mit wirklichen Assoziationen im Sinne der älteren Theorien zu tun hat, wird durch diese Behandlung klar, daß man auch für kleine Ionen ohne eine solche auskommt. Diese scheinbaren Assoziationen werden auch für kleine Ionen vollkommen durch die interionischen Kräfte erklärt, nur ist deren Einfluß hier graduell etwas größer, als er sich aus den Debyeschen Formeln ergibt. Die Frage, ob in Lösungen chemische Assoziationsprodukte auftreten können, ist damit prinzipiell keineswegs verneint, sondern es wird nur gezeigt, wie das Bjerrum klar gemacht hat, daß auch in den Fällen, die scheinbar der Debyeschen Theorie widersprechen (negativer Ionenradius), die experimentellen Resultate ohne die Annahme solcher Assoziationen erklärt werden können.

## Das Potential kleiner Ionen.

Als erster Schritt zur thermodynamischen Behandlung eines Elektrolyten muß man den zeitlichen Mittelwert der Potentiale berechnen, die die Ionen im Elektrolyten annehmen. Zur Lösung dieser Aufgabe schließen wir uns vollkommen den Ausführungen von Debye und Hückel[2]) an und benutzen im folgenden auch deren Bezeichnungsweise. Wir betrachten also einen Elektrolyten mit den Ionensorten

$$1, 2, 3 \cdots i, \cdots s.$$

Die Wertigkeit der $i$-Ionen sei $z_i$. Statt der Ionenzahl $n_i$, pro cm³ benutzen wir die praktischen Konzentrationen $c_i$ in Mol pro Liter. Es ist

$$n_i = c_i \cdot \nu,$$

wenn $\nu = 1/1000 \cdot$ Avogadros Zahl $= 6{,}06 \cdot 10^{+20}$.

Alle Ionen werden als Kugeln vom gleichen Radius $a$ betrachtet. Die Bedeutung dieser für jeden Elektrolyten charakteristischen Größe $a$ ist bekanntlich die eines „mittleren Ionendurchmessers" aller Ionen der Lösung.

1) N. Bjerrum, Danske Videnskabernes Selskab. **8**, 1, 1926.

2) P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185—206, 1923.

1) Es scheint, daß Bjerrums Ausführungen in dieser Richtung oft mißverstanden werden, obwohl er ausdrücklich vor einer solchen Interpretation warnt.

2) loc. cit.

Die Bestimmung des zeitlichen Mittelwertes des Potentials eines $k$-Ions führt dann auf folgendes mathematische Problem: Man suche diejenige Lösung $\psi(r)$ der Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \\ -\frac{4\pi\varepsilon\nu}{D}\sum_{i=1}^{s} c_i z_i e^{-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die den Randbedingungen genügt:

1. für $r = \infty \quad \psi = 0 \quad \psi' = \frac{d\psi}{dr} = 0$,

2. für $r = a \qquad \frac{d\psi}{dr} = -\frac{\varepsilon z_k}{Da^2}$.

Der Wert $\psi(a)$ gibt dann das gesuchte Potential.

Darin bedeuten

$\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ die elektrische Elementarladung,

$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ die Boltzmannsche Konstante,

$T =$ die absolute Temperatur,

$D =$ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

$r$ ist der Abstand vom Mittelpunkt des betrachteten $k$-Ions und $\psi(r)$ der zeitliche Mittelwert des elektrischen Potentials im Abstande $r$.

Debye und Hückel nehmen an, daß immer

$$z\frac{\varepsilon\psi}{kT} \ll 1, \quad (2)$$

so daß mit genügender Annäherung gesetzt werden darf $e^{-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}} = 1 - z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ und gelangen so zu Lösungen der Differentialgleichungen von der Form

$$\psi(r) = A\frac{e^{-xr}}{r}. \quad (3)$$

Darin hat die reziproke Länge $x$ den Wert

$$x = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\nu}{DkT}}\sqrt{\sum_{i=1}^{s} c_i z_i^2}.$$

Wir setzen abkürzend den von den Konzentrationen und Wertigkeiten unabhängigen Faktor

$$\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\nu}{DkT}} = \bar{x}, \quad (4)$$

so daß

$$x = \bar{x}\sqrt{\sum_{i=1}^{s} c_i z_i^2}.$$

Die Lösung (3) erfüllt immer die erste Randbedingung. Um auch die zweite Randbedingung zu erfüllen, muß man der Integrationskonstanten $A$ den Wert erteilen

$$A = \frac{z_k\varepsilon}{D}\frac{e^{xa}}{1 + xa}.$$

Berechnet man mit diesen Formeln z. B. für einwertige Ionen in wäßriger Lösung das Potential $\psi(a)$, so sieht man leicht, daß die Debyesche Annahme (2) immer zutrifft, wenn $a$ größer ist als ca. 3 Å, daß aber für kleinere Ionen die Debyesche Näherung versagen muß. Für Elektrolyten mit geringeren Dielektrizitätskonstanten verliert die Näherung schon für größere Ionen ihre Bedeutung, so daß zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse an solchen Lösungen eine strengere Durchführung der Theorie unbedingt notwendig ist.

Wir müssen vorerst bemerken, daß die Debyesche Lösung in der Form (3) den Potentialabfall um ein Ion immer sehr gut darstellt, wenn man weit von diesem entfernt ist. Denn das Potential fällt rasch wie $\frac{1}{r}$ ab, so daß für große $r$ die Bedingung (2) immer gut erfüllt ist. Sie versagt nur in der Umgebung kleiner Ionen, und man verliert damit die Möglichkeit, die Integrationskonstante $A$ aus der zweiten Randbedingung zu bestimmen. Wir wollen daher vorläufig die 2. Randbedingung unberücksichtigt lassen, und nur Lösungen der Differentialgleichung suchen, die die erste Randbedingung erfüllen. Von diesen wissen wir dann, daß sie für große Werte von $r$ der Gleichung (3) genügen.

Damit öffnet sich uns folgender Weg zur Auffindung von Lösungen der Differentialgleichung (1), die die erste Randbedingung erfüllen: Man konstruiere mit beliebigen Werten $A$ die Kurven $\psi(r)$ nach (3) für große Werte von $r$. Man benutze diese Kurven solange als das Potential $\psi$ sich so klein ergibt, daß die Bedingung (2) sicher noch erfüllt ist, und extrapoliere dann diese Kurven nach den kleinen Werten von $r$ hin durch schrittweise Integration der ungekürzten Differentialgleichung. Man erhält so eine einparametrige Schar von Integrationskurven mit $A$ als Parameter, und hat dann nur unter diesen diejenige auszusuchen, die die zweite Randbedingung erfüllt.

Dies ist tatsächlich das Verfahren, das ich in meiner Dissertation vorgeschlagen und für Probleme aus der Kolloidtheorie durchgeführt habe. Ich möchte nun zeigen, daß es sich auch für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen eignet. Zur Durchführung ist es aber praktischer, $\psi$ nicht als Funktion von $r$, son-

dern von $\frac{1}{r}$ darzustellen. Das hat einerseits den Vorteil, daß dann die Differentialgleichung eine besonders einfache Gestalt annimmt, und andrerseits wissen wir, daß die Kurven $\psi\left(\frac{1}{r}\right)$ in erster Näherung Gerade sein müssen, so daß die schrittweise Integration einen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen kann.

Die Darstellung wird besonders einfach, wenn man $\psi$ und $r$ durch die folgenden dimensionslosen Größen ersetzt

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{\varepsilon\psi}{kT}, \\ \chi &= \frac{1}{\bar{x}\sqrt{\Sigma c_i}}\cdot\frac{1}{r}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In diesen Variabeln lautet dann die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{d\chi^2} = -\frac{1}{\chi^4}\frac{\sum_{i=1}^{s} c_i z_i e^{-z_i\varphi}}{\sum_{i=1}^{s} c_i}. \quad (6)$$

Hat man es mit einfachen Elektrolyten zu tun, in denen nur ein Salz gelöst ist, so treten darin die Konzentrationen nicht mehr explizite auf, sondern spielen nur eine Rolle in der Bedeutung von $\chi$. Z. B. für $z$-$z$wertige Elektrolyte erhält man sofort

$$\frac{d^2\varphi}{d\chi^2} = \frac{1}{\chi^4} z \sinh z\varphi.$$

Die erste Randbedingung lautet jetzt:

$$\text{Für } \chi = 0 \quad \varphi = 0 \quad \varphi' = \frac{d\varphi}{d\chi} = 0.$$

Um somit Lösungen der Differentialgleichung (6) zu konstruieren, die diese Randbedingung erfüllen, benutzt man für kleine Werte von $\chi$ die Debyesche Näherung, die in den neuen Variabeln lautet[1])

$$\varphi(\chi) = K\chi e^{-\sqrt{\frac{\sum c_i z_i^2}{\sum c_i}}\frac{1}{\chi}} \quad (7)$$

$$\left(\text{für } z\text{-}z\text{wertige Elektrolyte } \varphi = K\chi e^{-\frac{z}{\chi}}\right).$$

Man erteilt $K$ beliebige Werte und extrapoliert jede dieser $\varphi(\chi)$-Kurven durch schrittweise Integration der Differentialgleichung (6). Um eine gute Genauigkeit zu erhalten, darf man die Näherung jeweils nur so lange benutzen, als sie kleine $\varphi$-Werte liefert, so daß in diesem Bereiche die Näherung $e^{-z\varphi} = 1 - z\varphi$ gerechtfertigt ist.

Gleichzeitig mit den $\varphi(\chi)$ Kurven konstruiert man auch die zugehörigen Kurven $\varphi'(\chi)$, deren Berechnung für die schrittweise Integration sowieso notwendig ist.

Man erhält so ein einparametriges Bündel von Integrationskurven $\varphi(\chi)$ und deren Ableitungen $\varphi'(\chi)$ mit $K$ als Parameter. Sämtliche erfüllen die erste Randbedingung. Man muß nun unter ihnen nur diejenige heraussuchen, die auch die zweite Randbedingung erfüllt, und findet dann das gesuchte Potential aus dem Werte von $\varphi(\chi_0)$ dieser Kurve, der dem Argument $\chi_0 = \frac{1}{\bar{x}\sqrt{\Sigma c_i}}\frac{1}{a}$ entspricht.

Die zweite Randbedingung lautet in den neuen Variabeln

$$\text{Für } \chi = \chi_0 = \frac{1}{\bar{x}\sqrt{\Sigma c_i}}\frac{1}{a}$$

$$\varphi'(\chi_0) = -\frac{z_k\varepsilon^2}{DkT}\bar{x}\sqrt{\Sigma c_i}.$$

Statt durch Interpolation diejenige Kurve $\varphi'(\chi)$ herauszusuchen, die durch diesen durch Konzentrationen, Wertigkeiten und Ionendurchmesser eindeutig bestimmten Punkt $(\varphi', \chi_0)$ geht, ist es aber bedeutend einfacher, die Konzentrationen nicht von vornherein zu fixieren, sondern sie so zu wählen, daß der Punkt $(\varphi', \chi_0)$ auf einer der berechneten Kurven liegt. Variiert man nämlich die Konzentrationen, so bewegt sich der Punkt $(\varphi', \chi_0)$ auf der Hyperbel

$$\varphi' \cdot \chi_0 = \frac{z_k\varepsilon^2}{aDkT}. \quad (8)$$

Man zeichnet also in der $(\varphi', \chi)$ Ebene diese durch Ionenradius und Wertigkeit bestimmte Hyperbel und konstruiert deren Schnittpunkte mit den berechneten $\varphi'(\chi)$ Kurven. Liefert z. B. die Kurve $\varphi'(\chi)$, die dem Parameter $K = K_1$ entspricht, den Schnittpunkt $(\varphi_0', \chi_0)$, so erfüllt die zu diesem Parameter $K_1$ gehörende $\varphi(\chi)$ Kurve die zweite Randbedingung für die Konzentration

$$\Sigma c_i = \left(\frac{DkT}{z_k\varepsilon^2}\right)^2 \frac{1}{\bar{x}^2}\cdot(\varphi_0')^2. \quad (9)$$

Man findet also das gesuchte Potential $\psi = \frac{kT}{\varepsilon}\cdot\varphi$ aus dem Werte $\varphi(\chi_0)$ dieser Kurve mit dem Parameter $K_1$.

In Fig. 1 haben wir für den Fall eines einwertigen Elektrolyten acht solcher so berechneten Integrationskurven der Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx} = \frac{1}{\chi^4}\sinh\varphi$$

[1]) Der Zusammenhang der Integrationskonstanten $K$ mit $A$ ist: $K = A\cdot\frac{\varepsilon\bar{x}}{kT}\sqrt{\Sigma c_i}$.

und deren Ableitungen dargestellt. Sie gehören zu den Parameterwerten

$$\begin{aligned} K = a &= 0{,}625\, e^{1{,}25} = 2{,}1815 \\ b &= 0{,}333\, e^{1{,}66} = 1{,}7637 \\ c &= 0{,}375\, e^{1{,}25} = 1{,}3089 \\ d &= 0{,}25\ \ e^{1{,}25} = 0{,}8726 \\ e &= 0{,}25\ \ e\ \ \ = 0{,}6796 \\ f &= 0{,}166\, e^{0{,}66} = 0{,}3244 \\ g &= 0{,}1\ \ \ e^{0{,}5}\ = 0{,}1649 \\ h &= 0{,}08\ \ e^{0{,}8}\ = 0{,}0884 \end{aligned}$$

Die in der $(\varphi' \cdot \chi)$ Ebene voll ausgezogene Hyperbel entspricht der Gleichung

$$\varphi' \cdot \chi = \frac{\varepsilon^2}{a D k T} = 7{,}0273 . \qquad (8')$$

Sie stellt für beliebige Konzentrationen die zweite Randbedingung dar für ein einwertiges Ion mit dem charakteristischen Radius $a = 1$ Å in einer wäßrigen Lösung von $18^0$ ($D = 81{,}29$). Aus den Ordinaten der Schnittpunkte mit den $\varphi'(\chi)$ Kurven berechnet man nach (9) die Konzentrationen und liest aus den $\varphi(\chi)$ Kurven die gesuchten Potentiale ab (in der Figur durch Kreuze markiert).

Man findet so für einwertige Ionen in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem mittleren Ionendurchmesser 1 Å bei der Temperatur $18^0$ für verschiedene Konzentrationen die in der folgenden Tab. I gegebenen Potentialwerte. Zum Vergleiche geben wir daneben die Werte $\varphi_D$, die man mit der Debyeschen Näherung für die gleichen Verhältnisse berechnen würde, und die Abweichungen der beiden Resultate $\Delta\varphi = \varphi_D - \varphi$.

Tabelle I.

Potentiale einwertiger Ionen von $a = 1$ Å bei $18^0$ in Wasser.

| Kurve | $C$ $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $\varphi$ | $\varphi_D$ | $\Delta\varphi$ |
|---|---|---|---|---|
| $a$ | 1,3250 | 4,3795 | 5,1047 | 0,7252 |
| $b$ | 0,8557 | 4,6780 | 5,3946 | 0,7166 |
| $c$ | 0,4607 | 5,0759 | 5,7503 | 0,6744 |
| $d$ | 0,2073 | 5,5459 | 6,1160 | 0,5701 |
| $e$ | 0,1105 | 5,8700 | 6,3384 | 0,4594 |
| $f$ | 0,0225 | 6,4960 | 6,6987 | 0,2027 |
| $g$ | 0,00532 | 6,7980 | 6,8631 | 0,0651 |
| $h$ | 0,00149 | 6,9183 | 6,9400 | 0,0217 |

Auf die gleiche Weise kann man aus Fig. 1 die Potentiale beliebig großer Ionen in ein-einwertigen Elektrolyten mit beliebiger Dielektrizitätskonstante bestimmen, indem man die Hyperbel $\varphi' \cdot \chi = \text{const}$ ändert. Die gleiche Fig. 1 kann auch zur Berechnung in $z\,z$ wertigen Elektrolyten dienen. Man muß zu diesem Zwecke nur den Maßstab der $\varphi$ und der $\varphi'$-Achse im Verhältnis $1 : z$ verkürzen. Für Elektrolyten mit verschiedenwertigen Ionen dagegen muß man neue Integrationskurven berechnen.

## Das Gültigkeitsbereich der Debyeschen Näherung.

Es ist nun interessant, unser Verfahren mit der Debyeschen Näherung zu vergleichen. Wir haben zu diesem Zwecke in Fig. 1 die der Debyeschen Näherung entsprechenden Kurven punktiert eingezeichnet. Wir lenken unsere Aufmerksamkeit besonders auf die Kurven $\varphi'(\chi)$. Die Debyesche Rechnung liefert hier Kurven,

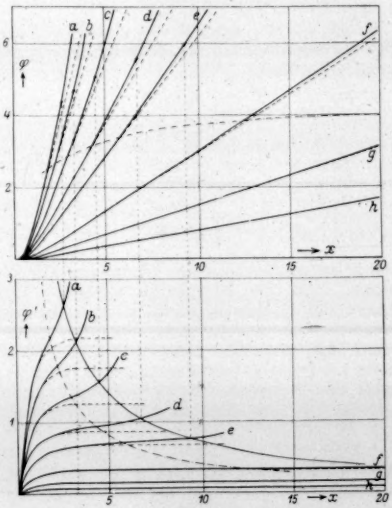



Fig. 1.

die asymptotisch dem Wert des Parameters $K$ zustreben. Unsere Kurven dagegen zeigen einen Wendepunkt und streben dann rasch nach Unendlich. Das ist im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Lösung der Differentialgleichung (6) für $\chi = \infty$ eine wesentlich singuläre Stelle haben muß. Bis zu diesen Wendepunkten ist die Debyesche Näherung offenbar eine brauchbare Approximation, nachher aber nicht mehr. In Fig. 1 ist der Ort der Wendepunkte durch eine strichpunktierte Kurve dargestellt und ebenso haben wir in der $(\varphi, \chi)$ Ebene die den Wendepunkten entsprechenden Punkte der $\varphi(\chi)$ Kurven durch eine strichpunk-

tierte Kurve verbunden. Man sieht, daß unterhalb dieser strichpunktierten Kurven die Abweichungen sehr gering sind. Unsere Methode der Potentialbestimmung wird daher nur dann wesentlich abweichende Resultate ergeben, wenn sie zu Punkten außerhalb der Wendepunkte führt, d. h. wenn die Hyperbel $\varphi' \cdot \chi = \text{const}$ überhalb dem Ort der Wendepunkte liegt.

Es ist sehr leicht, mathematisch genau die Lage dieser Wendepunkte zu bestimmen. Damit $\varphi'(\chi)$ einen Wendepunkt hat, muß dort $\frac{d^3\varphi}{d\chi^3} = 0$ sein. Die Differentialgleichung (6) liefert aber für

$$\frac{d^3\varphi}{d\chi^3} = \frac{\varphi' \cdot \chi \sum c_i z_i^2 e^{-z_i\varphi} - 4 \sum c_i z_i e^{-z_i\varphi}}{\chi^5 \sum c_i}.$$

Für das Verschwinden der dritten Ableitung ist somit nötig, daß

$$\varphi' \cdot \chi = 4 \frac{\sum c_i z_i e^{-z_i\varphi}}{\sum c_i z_i^2 e^{-z_i\varphi}}. \qquad (10)$$

Betrachten wir einen $z$-$z$ wertigen Elektrolyten, so reduziert sich diese Bedingung auf

$$\varphi' \cdot \chi = \frac{4}{z} \operatorname{tangh} z\varphi. \qquad (10')$$

Das liefert die Gleichung für den Ort der Wendepunkte. Da die Debyesche Rechnung für kleine $\varphi$-Werte immer gültig ist, kann in den Wendepunkten $\varphi$ nicht klein sein. Für große Werte $z\varphi$ hat aber tangh $z\varphi$ immer den Wert 1. Der Ort der Wendepunkte ist daher selbst eine Hyperbel:

$$\varphi' \cdot \chi = \frac{4}{z}. \qquad (11)$$

Durch Vergleich mit (8) sieht man daher nach dem oben Gesagten, daß die Debyesche Näherung brauchbar ist, solange

$$\frac{z\varepsilon^2}{aDkT} < \frac{4}{z}.$$

Das Resultat läßt sich leicht für beliebige Elektrolyte verallgemeinern. Ist $z_{max}$ ihrem Absolutwerte nach die größte auftretende Wertigkeit eines Elektrolyten, so kann die Debyesche Näherung angewandt werden, solange

$$\frac{z_{max}\varepsilon^2}{aDkT} < \frac{4}{z_{max}}.$$

Es folgt daraus, daß es für jedes Lösungsmittel und jede Temperatur einen von der Wertigkeit abhängigen kritischen mittleren Ionendurchmesser gibt, der die Grenze für die Anwendbarkeit der Debyeschen Formeln bestimmt. Sein Wert ist

$$a_0 = \frac{z_{max}^2 \varepsilon^2}{4DkT}. \qquad (12)$$

Für einwertige Ionen in Wasser von 18° hat dieser kritische Radius den Wert

$$a_0 = 1{,}7568 \text{ Å}.$$

Bjerrum hat durch andere Überlegungen die Grenze der Anwendbarkeit der Debyeschen Theorie mit einiger Willkür auf 3,52 Å festgelegt; er bemerkt aber[1]) daß seine Resultate nur sehr wenig verändert werden, wenn er die Grenze bei 1,75 Å wählt.

Die Wendepunktsbedingung (10) liefert überdies ein sehr willkommenes Kriterium zur Prüfung der Genauigkeit der schrittweisen Integration. Ich habe mich vergewissert, daß sämtliche Integrationskurven die Wendepunktsbedingung bis auf die 4. Dezimale genau erfüllen, obwohl in mehreren Fällen der Wendepunkt erst nach mehr als 30 Integrationsschritten erreicht wurde. Die Methode dürfte daher die $\varphi$-Werte auf mindestens die dritte Dezimale genau liefern.

## Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten.

Nach den von Debye[2]) gegebenen Überlegungen findet man theoretisch den Aktivitätskoeffizienten durch folgende Methode: Man denke sich zuerst in dem Elektrolyten mit den Konzentrationen $c_i$ alle Ionen als ungeladen, und berechne die elektrische Arbeit, die nötig ist, um alle Ionen auf ihre ihnen zukommenden Ladungen aufzuladen. Außer der Bedingung, daß der Prozeß isotherm durchgeführt werde, ist es offenbar ganz gleichgültig, wie diese Aufladung erfolge. Statt wie Debye und Hückel alle Ionen simultan aufzuladen, könnte man ebensowohl ein Ion nach dem andern aufladen[3]). Von dieser Arbeit, die wir mit $A_e$ bezeichnen, subtrahiere man die Arbeit, die nötig wäre, um die gleichen Ionen in einem unendlich verdünnten Elektrolyten aufzuladen. Diese Arbeit sei $A_w$ und die Differenz

$$W = A_e - A_w. \qquad (13)$$

Dann ist nach Definition der Aktivitätskoeffizient einer Ionensorte $i$ bestimmt durch

$$kT \log f_i = \frac{\partial W}{\partial n_i}. \qquad (14)$$

1) loc. cit.
2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.
3) Berechnet man die Arbeit durch einen solchen Prozeß, so gelangt man sofort auf das hier gegebene Resultat

Die Bedeutung des partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial W}{\partial n_i}$ ist aber die: Man bestimme den Zuwachs $\partial W$, den $W$ erfährt, wenn man alle andern Ionenkonzentrationen konstant läßt, nur die Anzahl $n_i$ der $i$-Ionen um eine geringe Anzahl $\partial n_i$ erhöht, und diesen Zuwachs durch $\partial n_i$ dividiert. Da für kleine $\partial n_i$ der Zuwachs $\partial W_i$ proportional $\partial n_i$ sein muß, so ergibt sich somit: $kT \log f_i$ ist gleich dem Zuwachs von $W$ wenn man in dem gegebenen Elektrolyten ein einzelnes Ion der Sorte $i$ zuführt[1]). Nach (13) ist dieser Zuwachs gleich der Arbeit, um ein $i$-Ion in dem Elektrolyten zu laden, vermindert um den Arbeitsbetrag, den die Ladung dieses Ions in einem unendlich verdünnten Elektrolyten erfordert.

Wir haben damit nicht nur eine einfache physikalische Bedeutung der Aktivitätskoeffizienten erkannt, sondern auch einen einfachen Weg gefunden, um die numerischen Werte der Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Da die Ladungsarbeit im unendlich verdünnten Elektrolyten durch $\frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2Da}$ gegeben ist, handelt es sich also nur noch darum, die Arbeit zu bestimmen, die nötig ist, um in einer Lösung mit gegebenen Konzentrationen, in der alle Ionen schon ihre volle Ladung tragen, ein einzelnes $i$-Ion auf die Ladung $z_i\varepsilon$ zu bringen. Dazu geben wir dem Ion die Ladung $\lambda z_i \varepsilon$ und lassen $\lambda$ langsam von 0 bis 1 anwachsen. Während das Ion die Ladung $\lambda z_i \varepsilon$ trägt, besitzt es ein Potential $\psi(\lambda)$, das nur von $\lambda$ abhängt, da ja alle andern Variabeln konstant gehalten werden. Die Ladungsarbeit wird daher

$$\delta A_e = \int_0^1 \psi(\lambda) z_i \varepsilon \, d\lambda$$

und der Aktivitätskoeffizient wird demnach

$$\log f_i = z_i \int_0^1 \frac{\varepsilon \psi(\lambda)}{kT} d\lambda - \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2DkT \cdot a}$$

oder, da wir in unserem graphischen Verfahren das Potential durch $\varphi = \frac{\varepsilon \psi}{kT}$ messen:

$$\log f_i = z_i \int_0^1 \varphi(\lambda) d\lambda - \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2aDkT}. \qquad (15)$$

1) Nachtrag bei der Korrektur: Ich bemerke, daß dieses Resultat schon früher von Güntelberg gefunden wurde. Siehe N. Bjerrum: Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 155, 1926.

Die Berechnung der Integrale $\int_0^1 \varphi(\lambda) d\lambda$ läßt sich mit unserer graphischen Methode leicht und mit genügender Genauigkeit durchführen. Hätten wir dagegen die Methode Debyes gewählt, in der zuerst die sog. Aktivitätspotentiale berechnet werden, so wäre die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nur mit einem ungeheuren Arbeitsaufwand möglich gewesen. Übrigens vereinfacht diese Betrachtung auch die Debyesche Berechnung derselben. Es ist wohl schon jedem aufgefallen, wie jene Rechnung[1]) über komplizierte Integralausdrücke für die Aktivitätspotentiale schließlich zu einem sehr einfachen Rechenausdruck für $\log f_i$ führt. Daß das so sein muß, erklärt sich nun auf einen Schlag. Denn nach der Debyeschen Näherung ist das Potential eines Ions mit der Ladung $\lambda z_i \varepsilon$ in einem Elektrolyten

$$\varphi(\lambda) = \frac{\varepsilon \psi(\lambda)}{kT} = \frac{z_i \varepsilon \lambda}{aDkT(1 + xa)}. \qquad (16)$$

Da wir nun über $\lambda$ zu integrieren haben, und alle andern Variabeln, insbesondere auch $x$ als konstant betrachten müssen, so ergibt sich sofort das Debyésche Resultat

$$\log f_i = \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{aDkT(1 + xa)} \int_0^1 \lambda d\lambda - \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2aDkT}$$

$$= -\frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2DkT} \frac{x}{(1 + xa)}.$$

Um mit Hilfe unserer Methode die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen durchzuführen, ist es notwendig, die Funktion $\varphi(\lambda)$ zu bestimmen. Nach Definition ist $\varphi(\lambda)$ das Potential eines $i$-Ions von der Ladung $\lambda z_i \varepsilon$ in einem Elektrolyten mit gegebenen Konzentrationen $c_k$, in dem alle andern Ionen ihre volle Ladung besitzen. Für einen gegebenen Wert $\lambda$ kann daher $\varphi(\lambda)$ auf genau die gleiche Weise gewonnen werden, wie wir früher das Potential für das voll geladene Ion bestimmt haben. Wir können die gleichen Integrationskurven $\varphi(\chi)$ und $\varphi'(\chi)$ benützen, nur haben wir jetzt als zweite Randbedingung

$$\text{Für } \chi = \frac{1}{ax\sqrt{\Sigma c_i}}, \quad \frac{d\varphi}{d\chi} = \lambda \cdot \frac{z_k \varepsilon^2}{DkT} x \sqrt{\Sigma c_i}. \qquad (17)$$

Man sieht, daß der Wert von $\chi$ nicht von $\lambda$ abhängt. Hat man also die Potentialbestimmung für das vollgeladene Ion durchgeführt, und sucht nun sein Potential in dem gleichen Elektrolyten, wenn es nur den Teil $\lambda$ seiner Ladung trägt,

1) Siehe z. B. Schärer, Physik. Zeitschr. **25**, 145, 1924.

so liegt der Punkt $(\varphi', \chi)$ der der neuen Randbedingung entspricht, auf einer Parallelen zur $\varphi'$-Achse durch den Punkt $(\varphi_0', \chi_0)$, der die Randbedingung für das vollgeladene Ion darstellt. Statt $\lambda$ zum vornherein zu geben, wird man es praktisch wiederum so wählen, daß der neue Punkt $(\varphi', \chi_0)$ auf einer berechneten Integrationskurve $\varphi'(\chi)$ liegt. Man bestimmt also die Schnittpunkte der Senkrechten durch $(\varphi_0', \chi_0)$ mit den andern Integrationskurven. Liefert ein solcher Schnittpunkt z. B. mit der Integrationskurve mit dem Parameter $K = K_2$ die Ordinate $\varphi_1'$, so entspricht das nach (9) und (17) einem Wert $\lambda = \frac{\varphi_1'}{\varphi_0'}$ und das entsprechende $\varphi(\lambda)$ ergibt sich einfach als $\varphi(\chi_0)$ der Integrationskurve $\varphi(\chi)$, die dem Parameter $K_2$ entspricht.

Wir haben in Fig. 1 diese Konstruktion für die Konzentration 0,8557 (Kurve $b$) angedeutet. Das Lot durch den Punkt $\chi_0 = 3{,}304$ $\varphi_0' = 2{,}1269$ der $b$-Kurve schneidet die andern $\varphi'(\chi)$ Kurven in den Punkten mit den Ordinaten

| Kurve | $c$ | $d$ | $e$ | $f$ | $g$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi'$ = | 1,3873 | 0,9073 | 0,6698 | 0,3167 | 0,1590. |

Daraus ergibt sich für einwertige Ionen mit $a = 1$ Å in einem eineinwertigen Elektrolyten von der Konzentration $c = 0{,}8557$ Mol/Liter für die Temperatur 18° folgende $\varphi(\lambda)$ Kurve:

Tabelle II.

| Kurve | $\lambda$ | $\varphi(\lambda)$ | $\varphi_D(\lambda)$ | $\Delta\varphi(\lambda)$ | $\lambda^3 \Delta\varphi$ | $\delta\Delta\varphi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $b$ | 1 | 4,6780 | 5,3946 | 0,7166 | 0,7166 | 0 |
| $c$ | 0,6523 | 3,3178 | 3,5188 | 0,2010 | 0,1989 | 0,0021 |
| $d$ | 0,4266 | 2,2380 | 2,3012 | 0,0632 | 0,0556 | 0,0076 |
| $e$ | 0,3149 | 1,6720 | 1,6990 | 0,0270 | 0,0224 | 0,0046 |
| $f$ | 0,1489 | 0,7993 | 0,8034 | 0,0041 | 0,0024 | 0,0017 |
| $g$ | 0,0748 | 0,4024 | 0,4033 | 0,0009 | 0,0003 | 0,0006 |

Die Bedeutung der übrigen Kolonnen wird in den folgenden Abschnitten erklärt.

Zur Berechnung von $\int_0^1 \varphi(\lambda) d\lambda$ stellt man $\varphi(\lambda)$ graphisch dar und integriert. Wir haben das in Fig. 2 für unser Rechnungsbeispiel getan. Neben der Kurve $\varphi(\lambda)$ aus Tab. II haben wir darin auch die Kurve eingetragen, die dem Potentialanstieg $\varphi_W$ in reinem Lösungsmittel entspricht. Dies ist natürlich eine Gerade durch den Nullpunkt mit dem Wert

$$\varphi_W(1) = \frac{\varepsilon \psi}{kT} = \frac{\varepsilon^2}{aDkT} = 7{,}0273.$$

Der Wert von $-\log f_i$ wird daher dargestellt durch den Inhalt der schraffierten Fläche. Auf diese gleiche Weise läßt sich der Aktivitätskoeffizient unter beliebigen Bedingungen darstellen und berechnen. Für mehrwertige Ionen hat man nur zu beachten, daß der so konstruierte Flächeninhalt mit der Wertigkeit $z_i$ des Ions, dessen Aktivitätskoeffizient man sucht, zu multiplizieren ist, um $-\log f_i$ zu erhalten.

In Tab. II haben wir unter $\varphi_D$ die $\varphi$-Werte eingetragen, die man für die gleichen Verhältnisse nach der Debyeschen Theorie erhält. In Fig. 2 ist diese Debyesche $\varphi(\lambda)$ Kurve gestrichelt

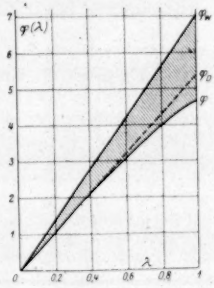



Fig. 2.

eingetragen. Wie aus Formel (16) hervorgeht, ist das auch eine Gerade mit dem Wert $\varphi_D(1) = 5{,}3946$ (aus Tabelle I). Diese Figur demonstriert deutlich den Fehler, den man bei Anwendung der Debyeschen Näherung begeht; man erhält einen zu kleinen Wert für $-\log f_i$, weil man die Fläche durch ein Dreieck ersetzt.

Es zeigt sich eben, daß tatsächlich in einem Elektrolyten das Potential eines Ions nicht proportional mit seiner Ladung ansteigt. Das ist nur der Fall, solange das Potential klein ist; nachher aber steigt das Potential langsamer als die Ladung. Für kleine $\lambda$ schmiegt sich die $\varphi(\lambda)$ Kurve sehr eng an die Debyesche Gerade an. Da die Debyesche Rechnung als eine bis auf die dritte Ableitung genaue Näherung betrachtet werden kann (Ersatz von $\sinh \varphi = \varphi + \frac{\varphi^3}{3!}$ — durch $\varphi$), erwartet man, daß die Debyesche Gerade eine Wendetangente an unsere $\varphi(\lambda)$ Kurve ist, so daß die Abweichung unserer Kurve von der Debyeschen dargestellt werden kann als

$$\Delta\varphi(\lambda) = \varphi_D(\lambda) - \varphi(\lambda) = \lambda^3 \cdot \Delta\varphi \qquad (18)$$

mit $\Delta\varphi$ aus Tabelle I

$$\Delta\varphi = \varphi_D(1) - \varphi(1).$$

Das ist tatsächlich richtig, wie man aus Tabelle II sieht, wenn man $\Delta\varphi(\lambda)$ in der fünften Kolonne

mit den Werten von $\lambda^3 \cdot \Delta\varphi$ in der sechsten Kolonne vergleicht.

Diese Tatsache kann man ausnutzen für die Integration. Sie führt zur Näherung

$$-\log f_i = (-\log f_i)_D + \frac{\Delta\varphi}{4}, \qquad (19)$$

worin $(-\log f_i)_D$ den nach Debye berechneten Wert bedeutet.

Für unser Rechnungsbeispiel erhält man auf diese Weise für den Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in einem eineinwertigen Elektrolyten von der Konzentration 0,8557 Mol/Liter und einem mittleren Ionendurchmesser von 1 Å bei der Temperatur 18° den Wert

$$-\log f = 0{,}8163 + \frac{0.7166}{4} = 0{,}9955,$$

woraus

$$\log_{10} f = -0{,}432.$$

Berücksichtigt man auch noch die geringen Abweichungen vom $\lambda^3$-Gesetz (Tabelle II, Kolonne 7) so ergibt sich

$$-\log_{10} f_i = 0{,}433.$$

Da eine Kenntnis von $\log f$ bis auf die dritte Dezimale meistens genügen wird, ist es daher nicht immer nötig, die $\varphi(\lambda)$ Kurven zu berechnen, sondern kann sofort aus Tabelle I die Korrektion zum Debyeschen Wert des Aktivitätskoeffizienten erhalten.

Ich habe mich jedoch in der Berechnung der im folgenden gegebenen Werte von Aktivitätskoeffizienten nicht auf diese Bemerkung gestützt, sondern in jedem Falle das $\lambda^3$ Gesetz geprüft. Es stimmt tatsächlich immer sehr gut, ausgenommen für sehr kleine $\Delta\varphi$ Werte, wo eine Näherung $\Delta\varphi(\lambda) = \lambda^4 \cdot \Delta\varphi$ besser zu sein scheint. Da aber dort die Korrektion des Debyeschen Wertes sowieso klein ist, spielt das keine Rolle.

## Die Aktivitätskoeffizienten kleiner einwertiger Ionen.

Mit diesem Verfahren, das durch das numerische Beispiel genügend klar gemacht sein dürfte, wurden die Aktivitätskoeffizienten einwertiger Elektrolyte bei 18° berechnet. Als mittlere Ionendurchmesser $a$ wurden wie bei Bjerrum gewählt: 1,75 Å (Grenzradius). 1 Å, 0,7 Å, 0,47 Å. Um die Gültigkeit der Debyeschen Rechnung für größere Ionen zu zeigen, wurde die Bestimmung auch für $a = 4$ Å durchgeführt. Das Konzentrationsintervall erstreckt sich bis zu 1 Mol/Liter; für Konzentrationen größer als ca. $^1/_2$ Mol/Liter dürfte die Rechnung keine praktische Bedeutung mehr haben, infolge des Einflusses der Dielektrizitätskonstante (Theorie von Hückel). Entsprechend den acht berechneten Kurven $\varphi(\chi)$ wurde die Rechnung jeweils für acht verschiedene Konzentrationen durchgeführt und daraus durch Interpolation die Aktivitätskoeffizienten für die Konzentrationen 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05 usw. Mol/Liter berechnet. Diese Resultate und Vergleichswerte von Bjerrum und Debye sind in Tabelle III gegeben.

Tabelle III.

$-\log f$ der Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen bei 18°.

| c Mol/Liter | 1,756 Å | | 1 Å | 1,01 Å | 0,7 Å | | 0,47 Å | | Debye Grenzk. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Debye | Müller | Müller | Bjerrum | Müller | Bjerrum | Müller | Bjerrum | |
| 1,0 | 0,317 | 0,334 | 0,457 | 0,463 | 0,616 | 0,635 | | | 0,501 |
| 0,5 | 251 | 265 | 360 | 366 | 487 | 516 | | | 354 |
| 0,2 | 178 | 188 | 252 | 255 | 345 | 371 | | | 224 |
| 0,1 | 134 | 141 | 189 | 188 | 260 | 278 | | | 158 |
| 0,05 | 099 | 103 | 136 | 133 | 193 | 200 | 0,418 | 0,637 | 112 |
| 0,02 | 065 | 067 | 084 | 085 | 126 | 121 | 297 | 474 | 071 |
| 0,01 | 047 | 048 | 059 | 057 | 087 | 081 | 225 | 360 | 050 |
| 0,005 | 034 | 034 | 040 | 040 | 066 | 053 | 171 | 262 | 035 |
| 0,002 | 022 | 022 | 024 | 025 | 052 | 030 | 112 | 157 | 022 |
| 0,001 | 015 | 015 | 016 | 017 | 018 | 020 | 080 | 098 | 016 |

In Fig. 3 sind die Ergebnisse durch Kurven dargestellt, und zwar ist, wie das in den Arbeiten von Bjerrum getan wird, $-\log f$ als Funktion von $\sqrt[3]{c}$ aufgetragen. Zum Vergleiche sind die Kurven Bjerrums punktiert eingezeichnet. Man sieht, daß unsre Rechnung seine Resultate recht gut bestätigt. Wir halten es daher nicht für nötig, Vergleiche mit den experimentellen Daten durchzuführen, da ja Bjerrum bereits gezeigt hat, daß diese Kurven bessere Werte für die mittleren Ionendurchmesser

ergeben. Für sehr kleine Ionendurchmesser allerdings ergeben sich sehr starke Abweichungen von Bjerrums Kurven, aber ich habe kein experimentelles Beispiel finden können, wo diese bedeutsam werden könnten.

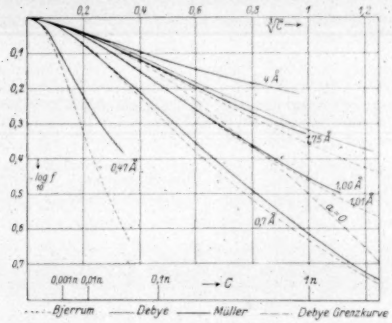



Fig. 3.

Vom Standpunkt der Debyeschen Theorie aus ist es zweckmäßiger, $-\log f$ als Funktion von $\sqrt[2]{c}$ darzustellen. Das ist in Fig. 4 durchgeführt. Neben unseren Resultaten sind die Kurven der Debyeschen Theorie gestrichelt eingetragen. Man sieht, daß bei 4 Å keine Differenzen existieren. Für den Grenzradius 1,756 Å sind die Unterschiede noch unbedeutend, dagegen für Radien von 1 Å und kleiner sind sie ganz beträchtlich. Nach Debye sollten ja alle diese Kurven eine gemeinsame Nullpunktstangente haben, d. i. die Gerade, die in der

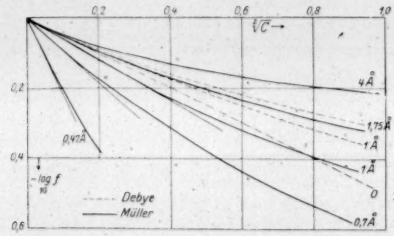



Fig. 4.

Debyeschen Theorie den Ionen vom Radius o zukommt. Diese Debyesche Grenzkurve ist in den Fig. 3 und 4 strichpunktiert. Nach der Theorie von Debye-Hückel sollten alle Kurven oberhalb dieser Geraden verlaufen. Das ist jetzt natürlich nicht mehr der Fall. Für kleine Ionen verliert das Debyesche Grenzgesetz für unendliche Verdünnung seine Bedeutung.

Da dieses Grenzgesetz wohl die sicherste Stütze der Theorie von Debye und Hückel ist, wäre es sehr wertvoll, es auch für kleine Ionen zu kennen. Es ist mir jedoch nicht gelungen es analytisch zu bestimmen. Versucht man an Hand der berechneten Kurven die Abhängigkeit der Grenztangente vom Ionenradius zu erraten, so findet man, daß eine Formel

$$-\log_{\substack{10\\ c\to 0}} f = \left(\alpha + \frac{\beta}{a^4}\right)\sqrt{c} \qquad (20)$$

die Verhältnisse recht gut wiedergibt. Darin ist $\alpha$ die Neigung der Debyeschen Grenzkurve und $\beta$ eine Konstante. Für die einwertigen Elektrolyte bei 18° hat man z. B. $\alpha = 0{,}501$ und für $\beta$ findet man 0,09, wenn der Ionenradius $a$ in Ångström gemessen wird. In Fig. 4 sind diese Nullpunktstangenten eingetragen.

Aus den Aktivitätskoeffizienten ein-einwertiger Elektrolyte lassen sich leicht diejenigen von $z$-$z$ wertigen Elektrolyten berechnen nach einem von Bjerrum gegebenen Verfahren. Für Elektrolyte mit verschiedenwertigen Ionen dagegen ist es notwendig in jedem Fall Lösungen der Differentialgleichung (6) zu konstruieren. Hier hat man überdies den Nachteil, daß man für die positiven und negativen Ionen zwei verschiedene Systeme von Kurven $\varphi(\chi)$ hat. Z. B. hat man für einen Elektrolyten vom Typus $Ba^{++}\ Cl_2^-$ für die positiven Ionen die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{d\chi^2} = \frac{2}{3}\frac{1}{\chi^4}\left(e^{\varphi} - e^{-2\varphi}\right),$$

für die negativen Ionen aber die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{d\chi^2} = \frac{2}{3}\frac{1}{\chi^4}\left(e^{2\varphi} - e^{-\varphi}\right)$$

zu lösen. Die Lösungen stimmen nur im Bereiche der Debyeschen Näherung überein; für größere $\chi$ dagegen sind sie verschieden, d. h. die Kurven $\varphi(\chi)$ sind keine ungeraden Funktionen. Berechnungen von Aktivitätskoeffizienten solcher Elektrolyte sollen in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden. Wir möchten hier nur darauf aufmerksam machen, daß dieser Unterschied in der Differentialgleichung für das Potential um ein positives Ion und ein negatives Ion in einem Elektrolyten mit verschiedenwertigen Ionen den schon mehrfach beobachteten Effekt erklärt, daß der Aktivitätskoeffizient eines Ions verschieden gefunden wird, wenn man es z. B. in einen zwei-einwertigen oder in einen ein-zweiwertigen Elektrolyten bringt, auch wenn

die mittleren Ionendurchmesser beider Elektrolyte gleich sind.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, daß ich keineswegs glaube, daß die hier behandelten Abweichungen von der Debyeschen Theorie die einzigen, ja sogar für kleine Ionen vielleicht nicht einmal die wichtigsten sind, die für eine vollständige Theorie der starken Elektrolyte in Betracht kommen. Bevor man aber die Grundgleichungen dieser Theorie durch neue Hypothesen ergänzt, wird es nötig sein, zu sehen, bis zu welchem Grade die Folgerungen aus diesen Gleichungen die experimentellen Resultate erklären kann.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. G. Scatchard, dem ich viele wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit verdanke, meinen besten Dank aussprechen.

Cambridge U. S. A., Mass. Institute of Technology, Physics Dept.

(Eingegangen 8. März 1927.)

## Über die Verhältnisse der Radioaktivität im Uranpecherzbergbaurevier von St. Joachimsthal in Böhmen.

(Radioaktivität der Quellen, Boden- und Grubenluft und der Atmosphäre.)

Von Franz Běhounek.

In den bekannten Lagerstätten der Pechblende von St. Joachimsthal wurden bisher nur wenige Untersuchungen über die Radioaktivität von Quellwässern durchgeführt[1]), obwohl eine systematische Untersuchung über sämtliche Faktoren der Radioaktivität in einem Fundort von radioaktiven Mineralien von Interesse ist, da man hier eher als an anderen Orten Aufklärung über die gegenseitige Abhängigkeit dieser Faktoren voneinander erwarten kann.

In dieser Hinsicht habe ich in den Jahren 1924 und 1925 in diesem Gebiete nicht nur systematische Messungen der Radioaktivität von Quellwässern, sondern auch Messungen der Radioaktivität der Atmosphäre, der Bodenluft und der Grubenluft unternommen.

Die Messungen der atmosphärischen Radioaktivität umfaßten die Emanationsgehaltbestimmung nach einer neuen Kondensationsmethode[2]), die Ionenzahl- und Beweglichkeitsmessungen mit Hilfe des Ebertschen Aspirationsapparates, sowie die Ermittlung der Potentialgefälle.

Die Messungen der Grubenluft betrafen nicht nur die freie Luft in den Gängen, sondern auch die Luft aus Bohrlöchern, welche zu diesem Zwecke in Felsen in verschiedener Tiefe und Entfernung von den Uranpecherzgängen gebohrt wurden.

Die untersuchten Quellwässer befanden sich fast ausschließlich in zwei Gruben von St. Joachimsthal, nämlich in der Westgrube, die durch den Wernerschacht zugänglich ist und in der Ostgrube, welche der Einigkeitsschacht eröffnet; in der dritten, seichtesten Grube des Sächsisch-Edelleutstollens wurde die Aktivität nur an einer einzigen Quelle bestimmt.

In geologischem Sinne setzt sich das Bergbaurevier von St. Joachimsthal aus zwei Formationen zusammen, nämlich aus der westlichen, vorwiegend aus Eruptivgestein bestehend, und der östlichen, welche durch verschiedene kristalline Schiefer (hauptsächlich Glimmer- und Kalkschiefer) dargestellt wird. Sämtliche Gruben befinden sich in dem Gebiete der kristallinen Schiefer, die hier allgemein das Granitmassiv überdecken und selbst noch verschiedene Einschlüsse von Porphyr, Basalt, Quarz, Dolomit u. a. enthalten. Diese Gesteine erfüllen hauptsächlich die Morgengänge, die von Westen nach Osten verlaufen, während in den Mitternachtsgängen, die von Norden nach Süden orientiert sind, nebst den Begleitgesteinen noch Uranpecherz enthalten ist.

Alle Analysen der Quellen wurden mit der Zirkulationsmethode ausgeführt. Das Wasser wurde in jedem Falle direkt an der Quelle in ein luftdichtes zuerst evakuiertes zylindrisches Gefäß (*A* der Figur) von 2 Liter Gehalt in

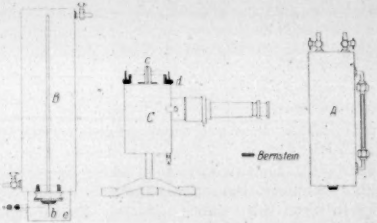



Fig. 1.

einer Menge von 300 bis 500 ccm durch Aufsaugen entnommen.

Dieses Gefäß, das mit zwei Hähnen und einem seitlich angebrachten Wasserstandsrohr versehen war, wurde nach gründlichem Durchschütteln

1) Mache-Meyer, Wiener Berichte (IIa) **114**, 355 u. 545, 1905; Physik. Zeitschr. **6**, 642, 1905; Běhounek, Journ. de Phys. et le Radium (VI) **6**, 48, 1925.
2) Běhounek, ibid. S. 397.

Tabelle I.

| Ort | Tiefe | Aktivität in M.E. | Wassertemp. | Wasserabfluß | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| **Wässer der Westgrube (Wernerschacht).** | | | | | |
| 1. Barbarastollen. | 263 m | | | | |
| a) Am Geistergang | | 22,2 | — | spärlich | Von der Decke tropfendes Wasser |
| b) Zwischen Hieronymus- und Fiedlergang | | 1,23 | — | mäßig | Auf der Sohle in der Putzenwacke fließendes Wasser |
| c) Am Schweitzergang | | 5,91 | — | desgl. | desgl. |
| 2. Danielistollen. | 303 m | | | | |
| a) Einige Quellen am Schnittpunkt von Radiumgang, und Rotengang mit der Putzenwacke, sogenanntes I. Stepsches Reservoir | | Von 406 bis zu 1380 | 10,5° C (Mittelwert) | 9 Lit./Min. (Mittelwert) | Die einzelnen Quellen sind mittels Dämmen zu einem Reservoir versammelt. Die Aktivität variiert je nach der Verdünnung mit Obertagswasser oder der Länge der Wasserstagnation entsprechend |
| b) Einige Quellen am Widersinnigengange, sog. II. Stepsches Reservoir | | Von 42,7 bis zu 78,1 | 10,5° C (Mittelwert) | 13 Lit./Min. (Mittelwert) | desgl. |
| 3. III. Wernerlauf. | 416 m | | | | |
| a) In der Strecke vom Hieronymusgange | | 97,0 | 14° C | mäßig | Von der Sohle ohne Druck ausfließendes Wasser |
| b) Im Querschlage, der parallel zur vorigen Strecke verläuft | | 114 | 14,5° C | „ | Das Wasser, das von der Felsenwand herabfließt |
| c) Im Querschlage zum Fludergang hinter dem Widersinnigengange | | 50,7 | 12° C | „ | Das Wasser fließt unter einem, das Ende des Querschlages sperrenden Damme aus |
| d) Im Querschlage vom Hieronymusgang zum Rotengang | | 70,3 | — | spärlich | Das Wasser fließt von der Seitenwand und setzt viel Limonit ab |
| e) Im Querschlage zum Widersinnigengang nach Rotengang | | 94,5 | — | „ | Das Wasser rieselt aus der Seitenwand heraus |
| f) Im vermutlichen Rotengange | | 65,2 | — | „ | Das Wasser fällt von der Decke in Tropfen ab |
| **Quelle im Sächsisch-Edelleutstollen:** | | | | | |
| Im Traum-Gottesgange | 45 m | 224 | 9,5° C | 27 Lit./Min. | Die Quelle wurde durch Betondamm gesperrt und fließt ohne großen Druck durch ein Ausflußrohr. |

des Wassers im Laboratorium vermittels eines Handgebläses mit der Ionisationskammer in Verbindung gesetzt, wodurch die Emanation teilweise durch Zirkulation in das Meßgefäß überging. Das Meßgefäß (*B* der Figur) war die wohlbekannte Ionisationskammer für Emanationsmessungen; sie war jedoch, im Gegensatz von der üblichen Methode, von dem Elektrometer abtrennbar. Dies hat einen großen Vorteil: die Isolation kommt mit der Emanation nicht in Kontakt, aktiviert sich also nicht; wenn man über mehrere Ionisationskammern verfügt, so kann man mit einem einzigen Elektrometer eine große Reihe von Messungen rasch vollführen, ohne auf das Abklingen der Eigenaktivität des Apparates warten zu müssen. Zu den Messungen wurde ein Zweifadenelektrometer (*C* der Figur) nach Wulf, dessen Konstruktion sich als hinreichend kräftig für einen Reiseapparat erwies, benutzt, welchem die Ionisationskammern einfach aufgesetzt wurden. Dabei trat das hervorragende Ende der Elektrode *b* in die geschlitzte Elektrode *c* des Elektrometers ein, so daß die Kontaktstelle von dem oberen Teile *d* des Elektrometers und dem entsprechenden, genau passenden Teil *e* der Ionisationskammer ganz umgeben und somit sehr gut elektrostatisch geschützt war. Die Eichung der Apparatur wurde mittelst einer Radiumnormallösung durchgeführt und zeitweise überprüft.

Die Resultate der Aktivitätsmessungen sind für jede der beiden Gruben tabellarisch und nach der Tiefe der Quelle zusammengestellt. Im allgemeinen handelt es sich nicht um Quellen im engeren Sinne, sondern um Grubenwässer, die an verschiedenen Stellen in reichlicher Menge und regelmäßig vorkommen, indem sie entweder aus der Sohle, oder der Seitenwand heraustreten, oder von der Decke herabfließen. Alle diese Quellen sind ohne Ausnahme durch die in

Tabelle II.

| Ort | Tiefe | Aktivität in M.E. | Temperatur | Wasserabfluß | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| **Wässer der Ostgrube (Einigkeitsschacht)** | | | | | |
| 1. Barbarastollen. | 106 m | | | | |
| a) im Beckengang | | 2,2 | — | mäßig | Das Wasser fällt längs der Seitenwand eines 20 m hohen Kamins ab |
| b) im Fundgrübnergang | | 1,7 | 11° C | reichlich | Das Wasser fließt auf der Sohle zum Stollenmundloch und besteht aus kleinen Zuflüssen von verschiedenen Gängen der West- und Ostgrube |
| c) im Geistergang | | 6,7 | 11° C | desgl. | desgl. |
| 2. II. Joachimi Lauf. | 419 m | | | | |
| Wasser aus dem Johann Evangelistengang | | 12,1 | | mäßig | Das Wasser fällt von der Seitenwand herab, 150 m nördlich von der Kreuzung des Johann Evangelistenganges mit dem Geiergange |
| 3. VIII. Joachimi Lauf. | | | | | |
| a) im Andreasgange; das Wasser kommt vom Johann Evangelistengang | | 4,44 | — | desgl. | Das Wasser fließt auf der Sohle und wurde etwa 120 m östlich von der Kreuzung mit dem Johann Evangelistengange genommen |
| b) zwei Wasserausflüsse im Südfeld vom Johann Evangelistengang | | 52,5<br>56,5 | 13° C | spärlich | Die beiden Abflußorte sind etwa 100 m voneinander entfernt. Am ersten Ort fließt das Wasser von der Seitenwand herab, am zweiten kommt es in Tropfen längs der Limonitstalaktiten von der Decke |
| 4. XII. Joachimi Lauf. | 497 m | | | | |
| a) Wasser aus zwei Bohrlöchern in der Vorderwand des I. östlichen Ganges, während des Abbaues | | 15,9 | 21° C | 5 Lit./Min. | Das Wasser kam wahrscheinlich aus einer Druse, hatte die Felsentemperatur und verging nach kurzer Zeit vollständig |
| b) Wasser aus der Vorderwand während des Abbaues im Umbruche des Füllortes | | 5,79 | 11° C | mäßig | Das Wasser kam wahrscheinlich aus einer Druse und ist später vergangen |
| c) Wasser aus dem Andreasgang | | 59,1 | — | desgl. | Das Wasser kommt wahrscheinlich aus einem alten verschütteten Gesenke in der Nähe von der Kreuzung mit dem Häuerzechergang und mischt sich mit dem gewöhnlichen Grubenwasser |
| d) Hildebrandgang, zwei Wasserausflüsse im Südfeld | | 33,0<br>66,5 | 22° C | mäßig | An einer Stelle kommt das Wasser aus der Sohle, an der anderen fließt es über die Seitenwand der Strecke. Seine Temperatur ist die des Gesteines |
| Ein Wasserausfluß im Nordfeld | | 15,7 | 20° C | spärlich | Das Wasser tritt aus der Sohle heraus |
| e) Im Südfeld des Häuerzechergan ges; drei Wasserproben; die zweite Stelle ist etwa 1 m, die dritte etwa 15 m von der ersten Stelle entfernt | | 83,0<br>60,2<br>3,60 | 18° C | | Das Wasser kommt aus der Sohle, wahrscheinlich aus einem verschütteten alten Gesenke und mischt sich mit dem gewöhnlichen, den beiden Seiten der Strecke entlang fließenden Grubenwasser |
| f) Aus dem Gesenke im Füllort des XII. Joachimi Laufes, einige Meter von dem Quellort der Thermalquelle entfernt | | 11,8 | 18,5° C | — | Das Gesenke ist etwa 5 m tief und sein Wassergehalt besteht aus diffundierendem Grubenwasser |
| g) Thermalquelle, die im tiefsten Punkt des Schachtes heraustritt und durch einen Betondamm mit Abflußrohr verschlossen ist | 530 m | 450 | 27° C | 500 Lit./Min. | Die Quelle wurde im Geschiebergange angefahren; sie führt eine große Menge von Gas (u. a. $H_2S$) |

der Verwitterungsdecke fließenden Grundwasserströme bedingt[1]). Dieses Wasser kann auf Gängen, Spalten, Schichtflächen und Klüftchen bis in große Tiefen eindringen und sich in einem sehr weiten Umkreis fortbewegen. Mit Rücksicht auf den Ursprung der Aktivität kann man

[1]) Kraus, Das staatliche Uranpecherzbergbaurevier von St. Joachimsthal in Böhmen, S. 42.

Tabelle III.

Analyse der Quellen aus den beiden Stěpschen Reservoiren im Danielistollen.

| Ort | Aktivität in M.E. | Wasserabfluß | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| I. Reservoir. | | | Das Reservoir ist durch eine kreisförmige Strecke, die einen blinden Nebengang hat und durch verschiedene Dämme geteilt ist, gebildet. Das Wasser fließt ohne Druck heraus. |
| 1. Quelle, die aus einer Kluft in der Sohle, an der Putzenwacke (Basalttuff) austritt | 5080 | 0,6 Lit./Min. | |
| 2. Quelle, die aus der Seitenwand (Glimmerschiefer) rieselt | 1400 | 1,3 Lit./Min. | — |
| 3. Die Quelle tritt ebenfalls aus der Seitenwand, die aus Glimmerschiefer besteht, heraus | 114 | | Das Wasser fließt durch zahlreiche schnurförmige Kanäle aus verschiedenen Punkten der Felsenwand aus. |
| 4. Quelle im blinden Ende der Strecke | 407 | | |
| | | 1,5 Lit./Min. | Das Wasser tritt aus der Sohle und sammelt sich auf der tiefsten Stelle des Bodens. |
| II. Reservoir. | | | Das Reservoir ist durch ein blindes Ende der Strecke, welches die Form eines Kreuzes hat, gebildet. Wegen der Anzahl der kleinen Zuflüsse konnte der eigentliche Wasserabfluß nicht festgestellt werden. |
| 1. Quelle, eigentlich Wasser, das in zahlreichen Tropfen aus der Seitenwand des rechten Armes des Kreuzes herabfällt | 169 | — | |
| 2. Das Wasser, welches sich in einer Vertiefung der Sohle am Ende des linken Armes sammelt | 46,5 | | Da das aktive Wasser hier stagniert und verdünnt ist, ist wahrscheinlich der bestimmte Emanationsgehalt geringer als jener der kleinen Zuflüsse. |

alle Grubenwässer von St. Joachimsthal in drei Kategorien einteilen: die erste enthält die Wässer, die nur in den kristallinen Schiefern verlaufen, ohne dabei in Kontakt mit einem Uranpecherzgange, wo sie eine größere Aktivität annehmen könnten, zu kommen. Ihre Aktivität ist wohl nur durch die — wie später gezeigt wird, an Emanation ziemlich reiche — Grubenluft bedingt. In diese Kategorie fallen die meisten der analysierten Wässer. In die zweite Kategorie fallen diejenigen Wässer, die ihre Aktivität dem Kontakt mit reichen Uranpecherzgängen verdanken. Diese sind — gegen alle Erwartung — sehr selten, und vielleicht nur durch die Quellen im I. Reservoir von Stěp (nämlich durch die 1. und 2. Quelle) am Danielistollen und durch die Quelle am Traum-Gottes-Gange im Sächsisch-Edelleutstollen vertreten. In die dritte Kategorie kann man endlich jene Wässer einreihen, welche von der Oberfläche an bis in das untenliegende Granitmassiv eindringen, dort aktiv werden und wieder heraustreten, wo sie auf dem Ausflußorte eine höhere, in den tieferen Schichten erlangte Temperatur aufweisen als dem umgebenden Gesteine entspricht. Diese Quellen treten unter einem entsprechend großen Drucke aus, während die Quellen der ersten und zweiten Kategorie ohne oder nur unter geringem Druck ausfließen. Von den Quellen dieser Art ist nur die Quelle am XII. Joachimi-Lauf des Einigkeitsschachts, deren Temperatur 27° C und Aktivität 450 Mache-E. beträgt, bekannt (Tabelle II). Diese Quelle stellt die einzige Therme von St. Joachimsthal dar, und ist derzeit von den bekannten Thermen die aktivste. Für diese Theorie ihrer Aktivitätsherkunft, die in einer früheren Arbeit[1]) ausführlich erklärt wurde, spricht namentlich der große Abfluß der Quelle, der mit Rücksicht auf die große Aktivität des Wassers eine enorm hohe Anhäufung von Uran zur Voraussetzung haben müßte, falls man den Ursprung der Aktivität im Kontakt mit uranreichen Gängen suchen wollte. Die Möglichkeit einer solchen Wasserzirkulation ist durch den drusenartigen Charakter der Gänge, hauptsächlich der Mitternachtsgänge, und durch die Schnittlinien der Spalten mit undurchlässigen Gesteinsschichten gegeben[2]).

Im allgemeinen sind alle Grubenwässer, auch die in den untersten Gängen — wie die warme Quelle im Einigkeitsschacht, d. i. 530 m unter der Erdoberfläche — von dem Tagwasser und also von den Niederschlägen abhängig. Deswegen kann man von einer regelmäßigen Zunahme der Aktivität mit der Tiefe, für welche Mache und Meyer (loc. cit.) seinerzeit auf Grund ihrer Analysen einiger Quellen im Wernerschacht Anhaltspunkte zu finden glaubten, gar nicht sprechen.

Der Zusammenhang zwischen Niederschlägen und Aktivität wurde durch regelmäßige Bestimmungen an der Thermalquelle des Einigkeitsschachtes in der Zeit von 8 Monaten verfolgt. Dabei wurden Schwankungen der Aktivität gefunden, und zwar in dem Sinne, daß 12 bis 13 Tage nach andauernden Niederschlägen eine

1) Běhounek, loc. cit.
2) Kraus, loc. cit. S. 62.

Erniedrigung der Aktivität erfolgte. Der niedrigste Wert für die Aktivität (280 ME.) wurde nach Tauwetter festgestellt; die Regeneration auf den gewöhnlichen Wert für trockenes Wetter (450 ME.) erfolgte verschieden rasch. Es ist wahrscheinlich, daß diese Aktivitätsabnahme nicht ein primärer Vorgang ist, d. h. nicht etwa das aktive Wasser direkt betrifft, sondern in größerem Zufluß der inaktiven Wässer und demzufolge in größerer Verdünnung der aktiven Quelle zu suchen ist. Daß die Verhältnisse für diese Quelle gar nicht als konstant anzusehen sind, dafür spricht auch die chemische Analyse, die zweimal durchgeführt wurde, nämlich im Jahre 1882[1]) und im Jahre 1924. Die Resultate sind im folgenden in mg für 1 Liter Wasser ausgedrückt:

| | Analyse im Jahre 1882 | Analyse im Jahre 1924 |
|---|---|---|
| $CaO$ | 29,1 | 80,4 |
| $K_2O$ und $Na_2O$ | 203.1 | 184.3 |
| $MgO$ | 9,9 | 11,4 |
| $FeO$ | 0.63 | 1.9 |
| $Fe_2O_3$ | — | 2,04 |
| $Cl$ | 4.4 | Spuren |
| $P_2O_5$ | Spuren | — |
| $SO_3$ | 7,5 | 162,0 |
| $CO_2$ | 170,5 | 127.5 |
| $SiO_2$ | 50.8 | 46,8 |
| $Al_2O_3$ | — | 57,9 |

Für das Gas hat man im Jahre 1882 folgende Zusammensetzung gefunden:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 93,52 Proz. |
| $CO_2$ | 6,48 „ |
| $H_2S$ | Spuren, |

für 0° C und Druck von 1 m Quecksilber.

Die beiden chemischen Analysen zeigen Unterschiede, die hauptsächlich für $CaO$ und $SO_3$-Gehalt bedeutend sind. Die Aktivität der Gase wurde auch zeitweise gemessen, und zwar wurde das Gas — da die Mündung der Quelle für diesen Zweck unzugänglich war — auf Danielistollen, also in einer Entfernung von etwa 380 m von der Mündung, aus einem Hahn der Wasserleitung[2]) entnommen. Dabei wurden auch stark veränderliche Werte gefunden, die in der betreffenden Zeit von 8 Monaten zwischen:

$$426 \cdot 10^{-9} \text{ Curie oder } 1550 \text{ ME.}$$
$$\text{und } 152 \cdot 10^{-9} \text{ „ „ } 553 \text{ „}$$

für 1 Liter Gas, 76 cm $Hg$ und 15 °C schwankten.

Das ist die größte Aktivität des natürlichen Gases, welche bisher gefunden wurde: auch die Quelle stellt, ihrer Ergiebigkeit nach, die reichste radioaktive Quelle vor, und es ist überdies sehr wahrscheinlich, daß sie noch unbekannte Abflüsse hat[1]) und daß also die Wassermenge von 500 Liter/Min., die jetzt die Quelle liefert, nicht den höchsten Wert darstellt.

Für einige Quellen wurde auch die Analyse auf den Radiumgehalt in bekannter Weise durch Entemanierung und Emanationsansammeln durchgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

| | Aktivität des Wassers in ME. | Radium in $10^{-12}$ g auf 1 g Wasser |
|---|---|---|
| 1. Thermalquelle | 450 | 0.24 |
| 2. 1. Quelle vom I. Štěpschen Reservoir | 5080 | 1,48 |
| 3. 3. Quelle vom I. Štěpschen Reservoir | 407 | 0,02 |
| 4. Wasser vom verschütteten Gesenke im Südfeld vom Häuerzechengang am XII Joachimi Lauf (Einigkeitsschacht) | 83,0 | 0,04 |
| 5. Quelle vom Traum Gottes Gang im Sächsisch-Edelleutstollen. | 224 | 0.34 |

Der Radiumgehalt, auch für die 1. Quelle des 1. Štěpschen Reservoirs, welche die höchstaktive Quelle der Welt darstellt, ist auffallend klein und gibt einen neuen Beweis für die relativ geringe Einwirkung der Uranpecherzgänge auf den Aktivierungsvorgang. Die Štěpschen Quellen dürften ihre Aktivität eher der Luft, die in der Nähe von Uranpecherz an Emanation reich ist, verdanken, als einem direkten Kontakt mit dem Uranerze.

Dabei kommen noch andere Faktoren, wie Porosität der Gesteine, Temperaturschwankungen und Luftzirkulation, die für die Diffusion der aktiven Luft maßgebend sind, in Betracht und können oft die Wirksamkeit eines radiumreichen Herdes überdecken. Ein Beweis für den Einfluß der Art des Gesteins gibt der Vergleich der Aktivitäten der Thermalquelle und des Was-

1) Die Quelle wurde zuerst im Jänner 1863 angefahren, und zwar in derselben Tiefe von 530 m, wo sich noch heute ihr Quellort befindet. Die Analyse aus dem Jahre 1882 ist der Krausschen Publikation (loc. cit. Tabelle III) entnommen.

2) Die Quelle ist seit Juni 1924 für therapeutische Zwecke der Staatlichen Radiumheilanstalt in Verwendung und wurde diesbezüglich mit einer etwa 3 km langen Zuleitung versehen.

1) In derselben Tiefe und einer Entfernung von ca 300 m, im Südfeld vom Häuerzechengang, wurde gleichzeitig mit der Thermalquelle eine Quelle gefunden, von 11 Liter Min. Wassermenge, deren chemische Analyse mit jener der Thermalquelle qualitativ identisch ist, und deren Temperatur ebenfalls höher war als die der umgebenden Gesteine. Die Quelle wurde verschüttet und ist heute nicht zugänglich. Höchstwahrscheinlich war es ein Nebenast der Thermalquelle.

sers aus dem Gesenke, das nur einige Meter von der Mündung der Quelle gelegt wurde (siehe Tabelle II).

Für die Tagwässer wurden einige in folgender Tabelle zusammengestellte Aktivitätsmessungen durchgeführt. Das Nebengestein war überall Glimmerschiefer.

| Ort | Temp. | Wasserabfluß | Aktivität in ME. |
|---|---|---|---|
| 1. Im Walde, Wasser 1 m vom Mundloch eines verbrochenen Silberstollens | 8°C | mäßig | 17.3 |
| 2. Im Walde, oberhalb des vorigen Ortes | 6,5 | reichlich | 7.14 |
| 3. Auf der Wiese in der Nähe vom Basalthügel „Pfaffengrün" | 6,25 | mäßig | 15.4 |
| 4. Auf dem Abhang des oben angeführten Hügels | 8 | reichlich | 2.86 |
| 5. Tagwässer aus dem Albrechtsstollen, im Innern 15 m vom Mundloch genommen | 3.5 | reichlich | 5.1 |

Ebenso niedrige Werte gibt auch Kraus[1]) für 18 verschiedene oberflächliche Quellen an.

Diese kleine Aktivität der oberflächlichen Quellen und der meisten Grubenwässer, die in einem Orte einer so starken Konzentration von Uranerzen überraschend ist, hat auch Lepape[2]) in Uranlagerstätten von Antsirabé auf Madagaskar und ebenso Lester[3]) für die Uranfundorte im Colorado bei den oberflächlichen Quellen konstatiert.

Als Schluß der Radioaktivitätsuntersuchungen der Wässer von St. Joachimsthal kann man sagen, daß eine örtliche Konzentration an Radium nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr ist die Anwesenheit einer großen geologischen Formation, die Radium in sehr kleinen, aber uniform verteilten Dosen enthält von Bedeutung, und auch die Terrainverhältnisse können auf den Aktivierungsvorgang einen großen Einfluß ausüben. Wenn diese Verhältnisse so gestaltet sind, daß sie das Eindringen des Wassers in große Tiefen durch ein an Radium relativ reiches Gestein (wie Granit) und in einer breiten Zone ermöglichen, so kann man wie bei der Thermalquelle im Einigkeitsschacht eine große Aktivität vorfinden, die nicht einmal von gelegentlichen Uranpecherzgängen verursacht sein kann.

Die Radioaktivität der Atmosphäre in St. Joachimsthal und die atmosphärische Elektrizität wurde mit Rücksicht auf die örtliche Konzentration von Uranerzen verfolgt. Zu diesem Zwecke wurden diese Faktoren an vier Orten gemessen, und zwar:

1) l. c Tabelle I.
2) Lepape, C. R. **179**, 123, 1924.
3) Lester, Americ. Journ. of Sc. **46**, 631, 1918.

1. Im Walde bei dem Staatlichen Palace-Hotel, in einer Entfernung (in Luftlinie) von ca. 200 m von der Staatlichen Radiumfabrik[1]) und ca. 40 m oberhalb der Fabrik. Hier wurde die Ionenzahl, die Ionenbeweglichkeit und die Aktivität der Bodenluft bestimmt.

2. Auf dem Einigkeitsschacht im Freien auf einem vom Tagkranz des Schachtes ungefähr 30 m entfernten Orte, dessen Seehöhe 740 m ist. Hier wurde der Emanationsgehalt der Atmosphäre, die Ionenzahl, die Ionenbeweglichkeit und die Aktivität der Bodenluft gemessen.

3. Auf der Halde, wo die bei der Pecherzgewinnung in der Ostgrube abgebauten Nebengesteine aufgelegt werden. Die Messungen auf diesem Orte erstreckten sich auf die Ionenzahl- und Beweglichkeitsbestimmung, sowie auf die Ermittlung der Aktivität der Bodenluft und des atmosphärischen Potentialgefälles. Die Halde ist von dem Tagkranz des Schachtes ca. 1 km Luftlinie entfernt.

4. Im Walde, in derselben Entfernung vom Einigkeitsschacht wie die vorige Stelle und ungefähr 300 m von dieser entfernt. Hier wurde nur die Anzahl der Ionen und ihre Beweglichkeit gemessen.

Am ersten Ort, also nahe der Radiumfabrik, wurden auf Grund von zwei Monate dauernden Beobachtungen (im September und Oktober 1924) folgende Werte gewonnen:

Tabelle IV.

| | $N_+$ | $N_-$ | $u_+$ | $u_-$ | $\lambda_+$ | $\lambda_-$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima . . | 1440 | 1090 | 0,991 | 1,28 | 1,76 | 1,59 | 480 |
| Minima . . | 470 | 280 | 0,746 | 1,00 | 0,508 | 0,478 | 150 |
| Mittelwert. | 970 | 820 | 0,98 | 1,11 | 1,36 | 1,30 | 200 |

Dabei bezeichnet $N_+$ evtl. $N_-$ die Anzahl der positiven bzw. der negativen Ionen auf 1 $cm^3$ $u_+$, $u_-$ die Beweglichkeiten der Ionen in $\frac{cm/sec}{volt/cm}$, $\lambda_+$, $\lambda_-$ die Leitfähigkeit[2]) in $10^{-4}$ ESE. und $sec^{-1}$ und endlich $A$ die Aktivität eines Liters Bodenluft in $10^{-12}$ Curie.

Die luftelektrischen Werte sind einer Serie von 126, die Werte für die Bodenluft einer Serie von 22 Einzelbeobachtungen entnommen. Die Bodenluft wurde dabei aus einem 1 m tiefen Bohrloch in ein vorher evakuiertes Gefäß angesaugt und in üblicher Weise auf ihre Radioaktivität untersucht.

1) Diese befindet sich in einer Seehöhe von 590 m.
2) Bei der Zusammenstellung der Resultate wurden für jede Einzelbeobachtung nach der Formel $\lambda = eNu$ errechnet und erst von diesen der Maximal- bzw. Minimalwert gebildet. Deswegen müssen nicht der in der Tabelle enthaltene Maximal- und Minimalwert von $\lambda$ den nebenstehenden Werten von $N$ und $u$ entsprechen.

Man sieht im Vergleich mit den zahlreichen an anderen Stellen des Kontinents gefundenen Werten, deren Mittel für die Gesamtleitfähigkeit $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ Hess[1]) auf $2 \cdot 10^{-4}$ ESE. $sec^{-1}$ setzt, daß die in der Nähe der Radiumfabrik, also einer Quelle der Ionisation, gewonnenen Werte wenig von den allgemeinen abweichen.

Dasselbe gilt für die Aktivität der Bodenluft, die ebenso groß ist wie anderswo[2]), obwohl es sich hier um Uranlagerstätten handelt.

An der zweiten Stelle, nämlich nahe dem Einigkeitsschacht, wurden folgende Werte ermittelt:

Tabelle V.

| | $A'$ | $N_+$ | $N_-$ | $U_+$ | $U_-$ | $\lambda_+$ | $\lambda_-$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima . . | 0,980 | 4670 | 3770 | 1.24 | 1,70 | 7,52 | 7,50 | 575 |
| Minima . . | 0,640 | 1330 | 866 | 0,98 | 1 08 | 2,02 | 1,96 | 280 |
| Mittelwert . | 0,805 | 2550 | 2050 | 1,04 | 1,38 | 3.79 | 4.19 | 370 |

Die Messungen der Ionenzahl und der Ionenbeweglichkeit erstreckten sich über ein Intervall von 11 Monaten (vom Oktober 1924 bis September 1925) und die oben angeführten Zahlen wurden 354 Einzelbeobachtungen entnommen. Die Aktivität der Bodenluft wurde in 20 Fällen ($A$ der Tabelle) und zwar in derselben Weise wie auf dem ersten Orte gemessen, während $A'$ in der zweiten Kolonne Mittelwert und Grenzwerte von 12 Messungen des Emanationsgehaltes, der Atmosphäre in $10^{-12}$ Curie auf 1 Liter Luft, darstellt. Für die Ermittlung des Emanationsgehaltes der freien Luft wurde eine neue Methode angewandt, die hier nur kurz erwähnt sei, da sie schon früher[3]) ausführlich beschrieben wurde. Die Methode ist der Zirkulationsmethode der Wasseranalyse ähnlich: die zur Messung bestimmte Luft wird in zwei luftdichte Rezipienten von je 75 Liter Inhalt aspiriert. Die Rezipienten bilden einen Zirkulationskreis, durch welchen die zu untersuchende Luft mittels zweier motorisch getriebener Gummigebläse durchgetrieben wird. Die Luft muß dabei nach vorläufiger Abkühlung in einem Gemisch von Natriumkarbonat und Ammoniumnitrat eine gewisse Menge von Schwefelkohlenstoff durchperlen, wo die Emanation bei der Temperatur von $-80^0$ C (welche durch $CO_2$-Äthyläthergemisch erlangt wird) stark absorbiert wird. Dieses Verfahren hat zwei Vorteile: erstens, daß man eine beliebige Luftprobe von irgendeinem Ort in das Laboratorium bringen und dort analysieren kann, zweitens, daß man statt mit Hilfe der flüssigen Luft, die meistens schwer zu beschaffen ist und die man übrigens schwer transportieren und nur kurze Zeit aufbewahren kann, mit dem Kohlendioxyd, das nicht diese Nachteile hat, arbeitet und also an solchen Stellen arbeiten kann, die für die alte Methode der flüssigen Luft unzugänglich sind.

Alle hier gemessenen Werte liegen höher, als man an anderen Orten findet, was wohl der Nähe des Einigkeitsschachtes zuzuschreiben ist. Es scheint aber wahrscheinlich, daß der größere Ionen- und Emanationsgehalt der Atmosphäre eher in dem direkten Einfluß der Grubenluft, als in der größeren Bodenaktivität zu suchen ist. Wie die nachstehenden Tabellen veranschaulichen, ist die Grubenluft reich an Emanation und eine vertikale und ziemlich kräftige Luftzirkulation existiert immer in dem Schachte und kann wohl die Emanation von tieferen Partien der Grube heraufbringen. Dagegen ist die Aktivität der Bodenluft kaum zweimal größer, als an anderen Orten gefunden wurde. Wenn man die Aktivität der Bodenluft und der Atmosphäre, wie sie an anderen Stellen ermittelt wurde, vergleicht, so findet man, daß die Bodenluft ungefähr 2000 mal soviel Emanation enthält, als die freie Atmosphäre. Wenn man aber die Mittelwerte der obigen Tabelle vergleicht, so findet man, daß die Bodenluft nur etwa 460 mal aktiver ist als die freie Luft. Dies spricht für die oben ausgesprochene Annahme des Einflusses von Grubenluft[1]).

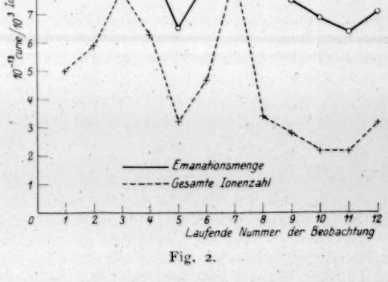



Fig. 2.

Die Ionenzahl im Gebiete des Einigkeits-

1) Hess, Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen, S. 28. Braunschweig, 1926.

2) Meyer-Schweidler, Die Radioaktivität, S. 470; siehe ebenfalls Hess, loc. cit. S. 70.

3) Běhounek, Journ. de Phys. et le Radium (VI) 6, 397, 1925.

1) Das gewonnene Uranpecherz wurde so aufbewahrt, daß es keine Einwirkung auf die Luftaktivierung haben konnte, wie diesbezügliche Messungen erwiesen. Übrigens war kein größerer Vorrat an Uranerz vorhanden, da dieses regelmäßig nach dem 2 km entfernten Scheidort geschafft wurde.

schachtes entspricht dem größeren Emanationsgehalt der Atmosphäre, wie aus dem Diagramm (Fig. 2) gut ersichtlich ist. Der Verlauf der Kurve für Ionenzahl ist parallel jener für die Emanationsmenge.

In den folgenden Tabellen der Radioaktivität der Grubenluft sind auch Analysen der Luftproben, die aus den Bohrlöchern entnommen wurden, inbegriffen. Die Bohrlöcher waren 1 m tief und mit eingebetteten Flanschen und Hähnen

Tabelle VI.

| Bedingungen der Probenentnahme | Aktivität in ME. auf 1 Liter Luft | Gestein | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| I. Ostgrube (Einigkeitsschacht) XII. Joachimi-Lauf, Tiefe 500 m | | | |
| 1. Aus dem Bohrloch im Felsen des Füllortes, einige Meter von der Mündung der Thermalquelle | 2,42 | Glimmerschiefer | — |
| 2. Die freie Luft vor dem vorigen Bohrloch | 1,21 | — | Zirkulierende Luft |
| 3. Aus dem Bohrloch im westlichen Teile vom Andreasgang (Morgengang ohne Pecherz) | 5,1 | Glimmerschiefer | — |
| 4. Die freie Luft vor dem vorigen Bohrloch | 4,7 | — | Schwache Luftzirkulation |
| 5. Die Luft aus drei Bohrlöchern in dem I. westlichen Gange (Uranhaltiger Gang) in der Anwesenheit von Pecherz (erste Kolonne) und nach dem Pecherzabbau | 1,92 — 0,76<br>2,72 — 0,92<br>8,9 — 1,10 | Glimmerschiefer | 29 m von dem Pecherz<br>17 m „ „ „<br>6 m „ „ „ |
| 6. Die freie Luft vor dem zweiten Bohrloch aus Nr. 5 | 1.4 — 0,80 | | Stagnierende Luft |
| 7. Aus dem Bohrloch im Südfeld vom Hildebrandgang im Liegendtrumm vor und nach dem Abbau des Pecherzes | 8,95 — 0,94 | Glimmerschiefer | 2 m von dem Pecherze |
| 8. Die freie Luft vor dem obigen Bohrloch | 5,08 — 0,87 | — | Stagnierende Luft |

Tabelle VII.

| Bedingungen der Probenentnahme | Aktivität in ME. auf 1 Liter Luft | Gestein | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Westgrube (Wernerschacht) | | | |
| 1. (Freie Luft aus dem Danielistollen (Tiefe 303 m) bei dem II. Stepschen Reservoir | 6,38 | — | Mäßige Luftzirkulation |
| 2. Auf dem III. Wernerlauf, im Gebiete vom Schweitzergange. (Uranhaltiger Gang.) | | | |
| a) Aus dem Bohrloch im Liegendtrumm, am Ende des westlichen Querschlages | 14.6 | Quarzporphyr | Ungefähr 50 m von dem Pecherzgange |
| b) Freie Luft vor dem vorigen Bohrloch | 13.4 | — | Stagnierende Luft |
| c) Aus dem Bohrloch auf derselben Stelle wie in a, aber dicht am Pecherzgange | 200 | Glimmerschiefer | |
| d) Aus dem Bohrloch in dem Pecherzgange selbst | 212 | Basalt | |
| e) Freie Luft aus der Strecke zwischen den beiden letzten Bohrlöchern | 20,3 | — | Mäßige Luftzirkulation |
| 3. Freie Luft vor dem Damme im Südfeld des Widersinnigenganges (Uranhaltiger Gang) | 24,6 | | Stagnierende Luft; in der Nähe sind keine Pecherzabbauorte |
| 4. Aus dem Bohrloch im Hangendtrumm vom Bergkittlergange (Uranhaltiger Gang) | 15,7 | Glimmerschiefer | — |
| 5. Freie Luft vor dem vorigen Bohrloch | 8,65 | — | Zirkulierende Luft |
| 6. Aus dem Bohrloch ungefähr 10 m höher als Bohrloch sub 4 | 36,1 | Glimmerschiefer | — |
| 7. Aus dem Bohrloch im Hangendtrumm vom Geistergange, 18 m unter dem III. Wernerlauf und südlich von dem Querschlage | 15,6 | Glimmerschiefer | — |
| 8. Freie Luft vor dem vorigen Bohrloch | 10,9 | — | Zirkulierende Luft |

versehen; es wurde darauf geachtet, daß die Luftentnahme immer erst einige Tage nach der Bohrung vorgenommen wurde, also zu einer Zeit, wo ein Ausgleich zwischen äußerer und innerer Luft stattgefunden haben mußte. Die Entnahme der Luftprobe erfolgte durch Ansaugen in ein evakuiertes Gefäß.

Die Aktivität der Grubenluft ist also beträchtlich und sie entspricht ihrer Höhe nach dem Pecherzabbau in den beiden Gruben: in der Westgrube, die viel mehr Uranerz als die Ostgrube liefert, hat auch die freie Grubenluft größere Aktivität als die Luft der Ostgrube[1]). Von Interesse sind die Analysen aus den Bohrlöchern: man sieht, daß die Anwesenheit der Pechblende eine höhere Aktivität der Luft zur Folge hat, wie es die Analysen aus der Westgrube (Tabelle VII, unter 2) und hauptsächlich aus der Ostgrube (Tabelle VI unter 5 (bis 8)) beweisen. Daß die Aktivität der Luft im westlichen Teile des Andreasganges, der kein Uranerz enthält, größer ist, als die der uranhaltigen Gänge, läßt sich wahrscheinlich durch Diffusion der aktiven Luft aus der Thermalquelle, deren Ausbreitung gerade unter dem westlichen Teile der Grube zu suchen ist, erklären. Diese Diffusion kann eher durch die Gangfüllung, die teilweise aus zersetztem Gestein besteht, als durch den kompakten Felsen erfolgen, und dadurch ist die relativ geringe Luftaktivität der Luft aus dem Bohrloch in der Nähe des Quellortes zu erklären (Tabelle VI).

Es wäre möglich, diese Untersuchungen der Luftaktivität in Uranerzgruben zur Ausarbeitung einer praktischen Methode der Auffindung der Urangänge zu verwerten, denn der Aktivitätsanstieg ist in der Nähe von Pechblende steil. Mit modernen Bohrmaschinen ist es möglich, Löcher von großer Tiefe zu bohren und man könnte so meistens die sehr kostspieligen Anlagen zur Führung der Querschläge zum Aufsuchen der Pecherzgänge stark herabsetzen. Natürlich genügen die bisher gemachten Analysen nicht zur Angabe einer allgemeinen Methode, da die örtlichen Verhältnisse sowie die Gesteinsart und die Bedingungen für die Luftdiffusion wie auch der Aktivitätsursprung von größter Bedeutung sind[2]), und alle diese Faktoren von Fall zu Fall auf der Stelle selbst untersucht werden müßten.

1) Die beiden Gruben sind in tieferen Horizonten nicht in Verbindung.

2) So haben z. B. Ludewig und Lorenzer (Zeitschr. f. Phys. **22**, 178, 1924) in den Schneeberger Gruben in Sachsen, wo jetzt kein Uran mehr vorkommt und Wismut, Kobalt und Nickel abgebaut wird, für die Aktivität der freien Grubenluft Werte von derselben Größenordnung wie die hier angeführten gefunden. Die Herkunft dieser beträchtlichen Aktivität ist wahrscheinlich in der Aktivität des Grubenwassers (bis zu 60 ME.) zu suchen.

Die beiden letzten Tabellen enthalten Resultate der Messungen auf der Halde (Tabelle VIII) und im Walde, 1 km vom Einigkeitsschacht entfernt (Tabelle IX). Auf der Halde, die eine unregelmäßige flache Ellipse, deren große Achse ungefähr 160 m und deren kleine Achse 50 m lang ist, bildet, wurde auch das Potentialgefälle der Atmosphäre gemessen[3]) und in der Tabelle 8 unter $F$ in Volt/Meter angeführt; aus $\lambda$ und $F$ wurde der vertikale Leitungsstrom ($i$ der Tabelle in $10^{-7}$ ESE.) als Produkt der beiden Größen berechnet.

Tabelle VIII.

| | $N_+$ | $N_-$ | $u_+$ | $u_-$ | $\lambda_+$ | $\lambda_-$ | $F$ | $i$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima. . | 3820 | 2260 | 1,24 | 1,46 | 5,97 | 3,89 | 125 | 27,2 | 1540 |
| Minima . . | 547 | 525 | 1,02 | 0,96 | 0,86 | 0,88 | 72 | 9,90 | 612 |
| Mittelwert. | 2200 | 1530 | 1,15 | 1,28 | 3,62 | 2,80 | 88 | 18,8 | 1110 |

Die Werte der Tabelle VIII wurden im Oktober 1924 auf Grund von 60 Einzelbeobachtungen, die sich über den ganzen Monat erstreckten, gewonnen. Der Mittelwert ist größer als an anderen Stellen bestimmt wurde, was wohl jener Tatsache zuzuschreiben ist, daß die Halde namentlich durch die Bestandteile, die durch Gangfüllung gegeben sind, größere Aktivität als gewöhnliches Gestein erweist, was auch eine erhöhte Aktivität der Bodenluft zur Folge hat. Für den direkten Einfluß der Bodenaktivität spricht auch die Tatsache, daß die höchsten Werte bei trockenem und relativ windigem Wetter, die niedrigsten in feuchten Tagen oder nach dem Regen gewonnen wurden. Der Minimalwert der Tabelle wurde nach einem starken Landregen gewonnen. Dies ist offenbar mit der Bodenatmung, d. h. mit den Ionen- und Emanationsexhalationen aus dem Boden im Zusammenhang. Die relativ große Leitfähigkeit ist dann Ursache eines relativ hohen Vertikalstromes, dessen Mittelwert nur mit jenen, die zeitweise in den Polargegenden ermittelt wurden, zu vergleichen ist[2]).

Diese letzte Tabelle (Nr. 9) enthält Meßresultate, die in derselben Periode wie die für Tabelle VIII gewonnen wurden. Die Messungen im Walde fanden entweder vor oder nach den Messungen auf der Halde statt, und zwar in der Weise, daß die Mittelpunkte der beiden Messungsreihen ungefähr $1\,^1/_2$ Stunden voneinander entfernt waren. Die Messungen im Walde beschränkten sich bloß auf 20 Fälle und brachten Werte, die nur sehr wenig von

1) Diese Messungen wurden mittels Exnerscher Lampenelektrode und Wulfschen Zweifadenelektrometers durchgeführt.

2) Siehe z. B. Chauveau, Electricité atmosphérique, III. Teil, S. 122 (Paris, 1924).

anderswo in derselben Höhe gefundenen[1]) abweichen.

Tabelle IX.

| | $N_+$ | $N_-$ | $u_+$ | $u_-$ | $\lambda_+$ | $\lambda_-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima . . . | 1050 | 720 | 1,32 | 1,70 | 1,84 | 1,52 |
| Minima . . . | 745 | 554 | 0,90 | 1,02 | 1,26 | 1,18 |
| Mittelwert . . | 908 | 670 | 1,10 | 1,28 | 1,44 | 1,38 |

Alle Messungen der atmosphärischen Elektrizität und Radioaktivität wie auch die Messungen der Bodenaktivität in St. Joachimsthal haben also ergeben, daß eine örtliche Uranerzkonzentration nur lokal eng begrenzte Einwirkung ausübt, die sich nur in einem Umkreis von höchstens 300 m Radius feststellen läßt.

Diese Untersuchungen, die sich zum erstenmal mit der horizontalen Verteilung der radioaktiven Zerfallsprodukte beschäftigten, stehen im Einklang mit den Experimentalwerten, die von Wigand[2]) bei Flugzeugaufstiegen für die vertikale Emanationsverteilung ermittelt wurden, sowie auch mit den theoretischen Berechnungen von Schmidt[3]).

Dieser findet auf Grund der neuesten Erkenntnisse über die Gesetze der ungeordneten Bewegung in freier Luft, daß der Gehalt an vom Boden ausgehender Emanation schon in der Höhe von 13 m halb so groß und in der Höhe von 150 m zehnmal kleiner ist als in der Höhe von 1 m über dem Boden.

Auf Grund der Experimentaluntersuchungen sowie theoretischer Arbeiten scheint es heute sehr wahrscheinlich, daß der Emanationsgehalt des Bodens für die Ionisation der Atmosphäre nur eine untergeordnete Rolle spielt, deren Einfluß sich nur auf die Ionisation der tiefsten, dem Boden nächsten Luftschichten beschränkt, und daß die Ionisation der höheren Schichten wohl einem anderen Faktor, vielleicht der Hessschen Strahlung (d. i. der sogenannten „durchdringenden Höhenstrahlung“ oder „Ultragammastrahlung“) zuzuschreiben ist. Experimentelle Untersuchungen der höheren Luftschichten auf verschiedene Komponenten dieser Strahlung, sowie auch auf den Gehalt von radioaktiven Zerfallsprodukten (um definitiv die Frage einer extraterrestrischen Herkunft der radioaktiven Produkte in den höheren Schichten der Atmosphäre zu entscheiden) mit Hilfe von Flugzeugaufstiegen wären für das Problem der gesamten Luftionisation von größter Bedeutung.

1) Die Sechöhe des Beobachtungsortes beträgt ungefähr 755 m.

2) Wigand, Physik. Zeitschr. **25**, 684, 1924.

3) Schmidt, ibid. **27**, 371, 1926.

Prag, Staatliches Radiologisches Institut, 3. März 1927.

(Eingegangen 7. März 1927.)

## Das magnetische Feld einer Stromquelle im Raum.

Von J. Koenigsberger.

Nur für wenige Fälle ist das magnetische Kraftfeld räumlicher Ströme berechnet worden, z. B. für einen unendlichen langen geradlinigen zylindrischen Leiter von kreisförmigem Querschnitt und einen geschlossenen Kreisstrom von ebensolchem Querschnitt[1]). Stets ist dabei die Ausdehnung nach einer oder zwei Richtungen viel, wenn auch nicht unendlich, größer als nach der dritten angenommen. Ein anderes Raumproblem ist streng meines Wissens nicht gelöst. Deshalb sei hier die Lösung für den Fall gegeben, daß ein Strom an der Oberfläche eines unendlichen homogenen isotropen Halbraumes einen Quell- oder Senkpunkt besitzt. Es wird das Feld an der Oberfläche des unendlichen Halbraums berechnet. Da sich eine geschlossene Endformel hierfür ergibt, kann man durch Kombination dieser Elemente andere Verteilungen leicht z. B. graphisch darstellen.

Es sei $O$ der Quellpunkt, von dem eine Strommenge $2\pi A$ durch die halbe Einheitskugel strömt; $A$ ist dann die Stromdichte pro qcm. Man wendet nicht das Vektorpotential, sondern besser das Biot-Savartsche Gesetz an, mit Polarkoordinaten $\varrho, \vartheta, \varphi$ von $O$ (s. Figur) aus. Der Abstand des variablen Aufpunkts $P$ von $O$ ist $a$; von hier aus wird $\vartheta$ nach unten bis $\vartheta = \pi$ gerechnet. Der Winkel $\varphi$ wird von der Vertikalebene (Zeichnungsebene der Figur) im Sinne entgegen Uhrzeiger gerechnet, also von $O$ nach $+\frac{\pi}{2}$, und von $O$ bis $-\frac{\pi}{2}$. Da wie man leicht sieht, die Vertikalkomponenten von $\mathfrak{H}$ am Aufpunkt aus Symmetriegründen sich herausheben, bleibt nur $\mathfrak{H} = \mathfrak{H} \cos\varphi$ übrig. Es ist $r^2 = a^2 + \varrho^2 - 2a\varrho\cos\vartheta$ und $\sin OIP = \sin BIP = \frac{a \sin\vartheta}{r}$; $PI = r$; $OI = \varrho$. In $I$ liegt das Stromelement. Daher ist

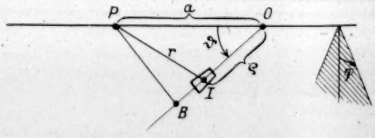



Fig. 1.

1) Vgl. Cl. Maxwell, Treatise II, Cap. XIII ff.; L. Graetz, Handb. d Elektrizität und des Magnetismus Bd. IV; F. Auerbach, S. 946 ff., 1920; Mathematische Enzyklopädie V 3, Heft 3; P. Debye, Nr. 20, S. 431 ff., 1910.

$$\mathfrak{H}_\varphi = \int_{\varphi=-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} \frac{A\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta\,\varrho\sin\vartheta\,d\varphi\cos\varphi\,a\sin\vartheta}{(a^2+\varrho^2-2a\varrho\cos\vartheta)^{3/2}\,\varrho^2} = A\,2a \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \frac{\sin^2\vartheta\,d\vartheta\,d\varrho}{(a^2+\varrho^2-2a\varrho\cos\vartheta)^{3/2}}$$

$$= 2aA \int_0^\pi \sin^2\vartheta\,d\vartheta \int_0^\infty \frac{dx}{(a'+b'x+c'x^2)^{3/2}} = \frac{2A}{a} \int_0^\pi d\vartheta \left| \frac{\varrho - a\cos\vartheta}{\sqrt{a^2+\varrho^2-2\varrho a\cos\vartheta}} \right|_0^\infty \qquad (1)$$

$$= \frac{2A}{a} \int_0^\pi d\vartheta + 2A \int \cos\vartheta\,d\vartheta = \frac{2\pi A}{a}.$$

$\mathfrak{H}_\varphi$ ist danach für eine radiale Elektrode, also z. B. in der Nähe einer Erdung, für den Gesamtstrom $2\pi A = 20$ Amp. in 100 m $= 2 \cdot 10^{-4}$ CGS, daher ohne nennenswerte induktive Wirkung in diesem Abstand. Das Feld an der Oberfläche des Halbraums nimmt aber nur proportional dem Abstand vom Quellpunkt ab, während Potentialdifferenzen und Stromdichten an der Oberfläche quadratisch sich verkleinern.

Integriert man von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, so trägt der Quadrant des Aufpunkts $\frac{2A}{a}\left(1+\frac{\pi}{2}\right)$ bei, während der andere Quadrant von $\frac{\pi}{2}$ bis $\pi$ nur $\frac{2A}{a}\left(\frac{\pi}{2}-1\right)$ beiträgt, also etwa wie 4,5 : 1. Der Teil von $0$ bis $\frac{\pi}{4}$ gibt $\frac{2A}{a}\left(\frac{\pi}{4}+\frac{1}{2}\sqrt{2}\right) = \frac{2A}{a}\cdot 1{,}49$, von $\frac{\pi}{4}$ bis $\frac{\pi}{2} = \frac{2A}{a}\cdot 1{,}078$; also verhalten sich die Anteile $0$ bis $\frac{\pi}{4}$, zu $\frac{\pi}{4}$ bis $\frac{\pi}{2}$ wie 1,38 : 1.

Für kleine $\vartheta$ ist der Beitrag konstant, der Größe des Öffnungswinkels $\vartheta$ proportional $= \frac{4A}{a}\vartheta$.

Bei einer Erdung mit 2 Elektroden 1 2 ist der Anteil, der auf Stromlinien entfällt, die unter einem Winkel $\vartheta \geqq 30^0$ gegen die Erdoberfläche von der Elektrode ausgehen, noch kleiner gegenüber $\vartheta$ von 0 bis $30^0$, wie die Betrachtung des (Strom)linienfeldes (Dipolfeldes) zeigt. Es wird nahezu die ganze Intensität von den Stromlinien von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 30^0$ herrühren.

Für die seitlichen, benachbarten Stromlinien, die durch die Variable $\varphi$ charakterisiert sind, gilt, daß der Beitrag jeweils $\int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \cos\varphi\,d\varphi$, also der Sinusdifferenz proportional ist. Daher entfallen auf den Anteil $0^0$ bis $22{,}5^0$ 0,749, also 37,5 Proz.; auf $22{,}5^0$ bis $45^0$: 33,5 Proz.; auf $\frac{\pi}{4}$ bis $\frac{\pi}{2}$ 29 Proz. Es ist also hauptsächlich der Kegel $O$ bis $\frac{\pi}{4}$ oder das Stromlinienbündel, das unter dem Aufpunkt liegt, welches für das magnetische Feld im Aufpunkt maßgebend ist, 70,7 Proz. beiträgt.

Wenn man jetzt wissen will, welcher Stromlinienkegelstupf, die Hauptwirkung im Aufpunkt hervorbringt, so muß man die Integration erst nach $\varrho$ für beliebige Grenzen, dann nach $\vartheta$ ausführen. Letztere ist graphisch durchzuführen. Allgemein sei zunächst $\varrho_0 = c_0 a$; $\varrho_1 = c_1 a$. Dies gibt in

$$\mathfrak{H}_\varphi = \frac{2A}{a}\left| \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \frac{c_1\,d\vartheta}{\sqrt{1+c_1^2-2c_1\cos\vartheta}} - \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \frac{c_0\,d\vartheta}{\sqrt{1+c_0^2-2c_0\cos\vartheta}} - \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \frac{c_1\cos\vartheta\,d\vartheta}{\sqrt{1+c_1^2-2c_1\cos\vartheta}} \right.$$

$$\left. + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \frac{c_0\cos\vartheta\,d\vartheta}{\sqrt{1+c_0^2-2c_0\cos\vartheta}} + \left| \sqrt{\sin\vartheta} \right|_0^\vartheta \right| \qquad (2a)$$

Dies wird graphisch für die numerischen Werte von $c_0, c_1$ integriert. Von $\varrho = 0$ bis $\varrho = a$ läßt sich die Integration streng durchführen und gibt aus (1a) $\frac{4A}{a}$. Daraus folgt, daß die Stromlinien zwischen $\varrho = a$ und $\varrho = \infty$ den Wert $\frac{2A}{a}(\pi - 2)$ $= \frac{2A}{a}\cdot 1{,}41$ geben, oder in Bruchteilen des Ganzen $\frac{4}{2\pi} = 63$ Proz., die zwischen $\varrho = a$ und $\varrho = 0$ nur 37 Proz.

Von $\varrho = 0$ bis $\varrho = \frac{a}{2}$ und alle $\vartheta$ von $0 - \pi$

geben die Stromlinien $0{,}86 \cdot \frac{A}{a}$; von $\varrho = 0$ bis $\varrho = 2a = 5{,}78 \cdot \frac{A}{a}$. Es entfallen also auf $\varrho = 0$ bis $\varrho = a$ in Proz. des Gesamtwertes 14, auf $\varrho = \frac{a}{2}$ bis $\varrho = a$: 50 Proz. auf $\varrho = a$ bis $\varrho = 2a$ 28 Proz., von $2a$ bis $\infty$: 8 Proz.

Durch graphische Integrationen kann man die Beiträge auch für kleinere $\vartheta$ Werte feststellen. Für Stromlinien bis zur Vertikalen $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ entfallen auf 0 bis $a$: 10 Proz. Für $\vartheta$ von 0 bis $45^0$, die Winkel die bei Quelle und Senke (Dipol, 2 Punktelektroden) etwa maßgebend sind, entfallen, von 0 bis $\frac{a}{2}$ nur 5 Proz. auf $\frac{a}{2}$ bis $a$: 52 Proz., auf $a$ bis $2a$ 40 Proz., auf $2a$ bis $\infty$: 2 Proz.

Freiburg i. B., Math.-physikalisches Institut.

(Eingegangen 18. März 1927.)

# ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

## Der Niedervoltbogen.

Von G. Mierdel.

In einem Lichtbogen mit fremdgeheizter Kathode kommen die Gesetzmäßigkeiten, die allgemein für Gasentladungen gelten, insofern in reinerer Form zum Ausdruck, als alle die Vorgänge, die zur Loslösung von Elektronen aus dem Metall der Kathode nötig sind, wie z. B. der Stoß positiver Ionen in der kalten Glimmentladung, oder die autogene Erhitzung des Kathodenflecks im gewöhnlichen Lichtbogen, eliminiert werden, so daß die hiervon herrührenden Komplikationen der Entladungsgebilde ausgeschaltet werden. Es dürfen also bei einer theoretischen Betrachtung derartiger Entladungsformen alle diejenigen Vorgänge, die sich in unmittelbarer Nähe der Kathode abspielen, und die im wesentlichen in einer Wechselwirkung zwischen den Leitungsträgern im Kathodenmetall und den Gasionen bestehen, ohne weiteres vernachlässigt werden, wodurch naturgemäß eine beträchtliche Vereinfachung der theoretischen Diskussion herbeigeführt wird.

Die vorliegende Aufgabe läßt sich folgendermaßen formulieren: Gegeben sei eine Kathode, die pro Zeiteinheit eine gewisse konstante Elektronenmenge zu liefern imstande ist, etwa ein durch eine besondere Stromquelle geheizter Glühdraht, und ihr gegenüber, oder sie als konzentrischer Zylinder umgebend, eine kalte Anode. Haben wir zunächst das Ganze im extremen Vakuum, so wird der Elektronenstrom in bekannter Weise durch die negative Raumladung vor der Kathode abgedrosselt, und zwar um so mehr, je kleiner die Spannung ist. Die Abhängigkeit zwischen Stromstärke und Spannung (Charakteristik) ist in diesem Falle durch das bekannte $V^{3/2}$-Gesetz gegeben, das solange Gültigkeit besitzt, als der Elektronenstrom noch nicht seinen Sättigungswert erreicht hat. Füllt man nun die Röhre mit einem beliebigen Gase an, so kann sich nichts Prinzipielles daran ändern, wenn die Elektronengeschwindigkeiten den zur ersten Anregung der Gasmoleküle notwendigen Energiewert noch nicht besitzen, d. h. die Gesamtspannung an den Elektroden die kleinste Anregungsspannung noch nicht erreicht hat, da dann nach den üblichen Vorstellungen alle Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und Elektronen vollkommen elastisch verlaufen müssen. Erst wenn die Spannung an der Röhre so weit gesteigert wird, daß Ionisation eintritt, ändert sich das ganze Bild vollkommen. Die dann fließenden Stromstärken können nämlich den nach dem $V^{3/2}$-Gesetz berechneten Strom, wie wir ihn etwa auch im Vakuum messen könnten, erheblich überschreiten. Wie nun eine nähere Überlegung zeigt, ist die Wirkung der gebildeten positiven Ionen bezüglich der Stromvermehrung eine zweifache:

a) Die zur Kathode wandernden positiven Ionen gleichen die negative Raumladung vor der Kathode ganz oder zum Teil aus und ermöglichen so den Austritt einer weiteren Elektronenzahl aus der Kathode. Die Wirksamkeit der positiven Ionen bei der Herabsetzung der Raumladung ist deshalb besonders beträchtlich, weil sie infolge ihrer großen Masse und daher geringen Beweglichkeit eine erhebliche positive Raumladung repräsentieren. Ein positives Wasserstoffion z. B. kompensiert die Ladung von ca. 250 Elektronen, ermöglicht also noch den Austritt von ebensoviel Elektronen.

b) Ist das Spannungsgefälle genügend hoch, so daß es zur Ausbildung von Ionenlawinen kommt,

so kommt natürlich schon dadurch eine merkliche Vermehrung des Stromes zustande.

Der Fall a) kann naturgemäß nie zur Überschreitung des Sättigungsstromes führen, es sei denn, daß durch Aufprall positiver Ionen hinreichender Energie eine Erhöhung der Kathodentemperatur und dementsprechend ein allmählicher Übergang in den gewöhnlichen, selbstgeheizten Lichtbogen erfolgt. Fall b) hingegen führt zu einer tatsächlichen Vergrößerung des Stromes über den Sättigungswert hinaus, wobei sich in bekannter Weise die Sekundärionen beiderlei Vorzeichens gemäß ihrer Beweglichkeit an der Stromleitung beteiligen. Allerdings müssen wir mit K. T. Compton (7) schließen, daß wenigstens im gewöhnlichen Lichtbogen, zumal bei hohen Drucken, den positiven Ionen kein bemerkenswerter Anteil an der Stromstärke zukommen dürfte, daß also auch hier der Strom im wesentlichen durch die thermische Emission der Kathode bedingt sein wird.

Der gesamte hier zu betrachtende Entladungsvorgang, nämlich der Bogen mit fremdgeheizter Kathode, spielt sich also durchaus im Rahmen der konstanten thermischen Emission des Glühdrahtes ab, er beginnt konsequenterweise dann, wenn der Strom vom $V^{3/2}$-Gesetz abweicht und erstreckt sich bis zu dem Moment, wo der thermionische Sättigungswert erreicht ist und eine weitere Steigerung der Spannung an der Stromstärke nichts mehr ändert. Natürlich tritt bei höheren Spannungen durch Erwärmen der Kathode durch den Stoß positiver Ionen Stromvermehrung ein, die schließlich den Übergang zu dem gewöhnlichen Lichtbogen mit eigener Kathodenheizung herbeiführt.

Bei genügend intensiver Ionisation im Gase kann sich die Raumladungswirkung der positiven Ionen derart bemerkbar machen, daß wir statt der negativen eine positive Raumladung vor der Kathode haben. Dadurch kommt wiederum gemäß der Poissonschen Gleichung $4\pi\varrho = -\frac{d^2V}{dx^2}$ ein starker Potentialabfall an der Kathode zustande, der Kathodenfall, so daß dann der fremdgeheizte Bogen dem gewöhnlichen bezüglich der Potentialverteilung recht nahe kommt. Ob man nun den Bogeneinsatz definiert als den Moment der Ausbildung einer positiven Raumladung und eines Kathodenfalls (Compton (6)), oder etwa die Entladung bereits dann als Bogen bezeichnet, wenn die Überschreitung des $V^{3/2}$-Wertes beginnt, wenn also die Bildung positiver Ionen überhaupt erst erkennbar wird, ist unwesentlich. Speziell für den Niedervoltbogen dürfte es sich empfehlen, die letztere Festsetzung zu treffen, da es in den meisten Fällen gerade auf den untersten Teil der Charakteristik ankommt. Da dieser Unterschied der Auffassung in der Literatur noch nicht genügend deutlich herausgearbeitet ist, müssen wir ihn hier klarlegen.

Nun sollte man auf Grund derartiger allgemeiner Betrachtungen erwarten, daß das Einsetzen eines Bogens stets gegeben ist durch die Ionisierungsspannung $V_\gamma$ des Füllgases, daß es also unmöglich sein sollte, mit Spannungen unterhalb $V_\gamma$ eine Stromstärke zu erhalten, die den durch das $V^{3/2}$-Gesetz gegebenen Wert wesentlich überschreitet, im Gegenteil, man müßte sogar im allgemeinen noch kleinere Stromwerte erwarten, als dem Thermionenstrom entspricht, da durch die elastischen und unelastischen Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasmolekülen eine Vergrößerung der negativen Raumladung resultieren müßte. Tatsächlich hat es sich nun aber herausgestellt, daß für Spannungen kleiner als die Ionisierungsspannung $V_\gamma$, ja sogar auch noch kleiner als die kleinste Anregungsspannung $V_R$ eine Ionenstoßentladung möglich ist. Man nennt diese Entladungsform den Niedervoltbogen, und zwar normal oder abnormal, je nachdem ob die Bogenspannung zwischen den beiden kritischen Spannungswerten $V_\gamma$ und $V_R$, oder unterhalb $V_R$ liegt. Man hat zur Deutung dieser zunächst frappierenden Erscheinung eine große Anzahl von Hypothesen aufgestellt, die teilweise sich rechnerisch genauer erfassen lassen und über die hier berichtet sei. Vorher jedoch soll aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial, das wir in erster Linie amerikanischen Forschern verdanken, das Wesentlichste zusammengestellt werden.

## Experimentelles.

Form und Anordnung der Elektroden im Entladungsrohr sind fast immer die gleichen: Als Kathode dient ein elektrisch geheizter Wolframdraht, ev. thoriert, oder ein oxydbedeckter Platinstreifen. Ihr gegenüber steht die Anode, als kreisförmige Scheibe, meist aus Nickel, oder als Zylinder die Kathode umgebend. Der Abstand zwischen beiden variiert zwischen 3 und 50 mm. Mißt man in einer solchen Anordnung den Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, so erhält man in bekannter Weise zunächst die Raumladungscharakteristik, bis bei Überschreitung eines bestimmten kritischen Spannungswertes der Strom plötzlich in die Höhe geht, gleichzeitig macht sich in der Röhre ein mehr oder weniger intensives Leuchten bemerkbar. Die kritische Spannung, bei der die Bogenentladung einsetzt, nennt man Zündspannung ($V_Z$). Wenn man nun wieder die Spannung verringert, so zeigt sich in der Regel, daß man den Bogen noch weit unterhalb der Zündspannung

erhalten kann, etwa bis zu einer Spannung $V_M$ (minimale Brennspannung) herab, die sich immerhin um einige Volt von der Zündspannung unterscheiden kann. Diese beiden kritischen Spannungswerte $V_Z$ und $V_M$ interessieren nun natürlich in erster Linie vor allen anderen elektrischen Größen, und es scheint begreiflich, daß sich das Hauptaugenmerk der Autoren darauf richtete und zwar speziell im Hinblick auf die Frage, unter welchen Bedingungen sich die Minimalspannung möglichst tief herabdrücken läßt.

Von den Faktoren, die die kritischen Spannungswerte beeinflussen, seien in erster Linie die Temperatur der Glühkathode und der Gasdruck genannt. Bezüglich der Kathodentemperatur wird man von vornherein erwarten, daß sowohl die Zünd- als auch die Minimalspannung mit zunehmender Kathodentemperatur abnehmen, wie es ja auch ohne weiteres aus den am gewöhnlichen Lichtbogen bekannten Verhältnissen folgt. Zur Illustration bringen wir eine Kurve, die der Arbeit von J. T. Yao (60) entnommen ist, und die den Gang der kritischen Spannungen im Quecksilberdampf mit dem Heizstrom deutlich vor Augen führt (Fig. 1).

T. C. Hebb (30) gibt für $Hg$ eine empirisch gefundene Formel an, die die Minimalspannung in Zusammenhang bringt mit der Kathodentemperatur $T$, nämlich $V_M = 10{,}5 - 0{,}002\,T$. Eine derartige Formel kann natürlich nur für die spezielle Anordnung Gültigkeit besitzen und da auch immer nur in einem beschränkten Temperaturbereich.

Eine ähnliche Verknüpfung zwischen den kritischen Spannungen und der Temperatur der Kathode ist in den Dämpfen der Alkalimetalle von F. H. Newman (46) beobachtet und in Tabellen angegeben worden. Wir entnehmen seinen Angaben nur die für $Na$ geltenden Zahlen. (Tabelle I.)

Tabelle I.

| Heizstrom Amp. | $V_z$ | $V_m$ |
|---|---|---|
| 10,4 | 4,3 | 3,1 |
| 9,9 | 4,9 | 3,8 |
| 9,3 | 5,4 | 4,5 |
| 8,5 | 5,9 | 5,2 |
| 7,9 | 6,5 | 6,0 |
| 7,0 | 7,1 | 6,7 |

Was zweitens die Abhängigkeit der kritischen Spannungen vom Gasdruck anbelangt, so können wir hier aus gaskinetischen Betrachtungen vermuten, daß die Spannungen bei einem bestimmten Optimaldruck, der im übrigen von geometrischen Bedingungen abhängt, ein Minimum aufweisen werden und sowohl bei Erhöhung als auch Erniedrigung des Druckes wieder ansteigen, in Übereinstimmung mit dem, was wir an gewöhnlichen Glimm- und Funkenladungen beobachten können. Aus einer von M. Skott (53)

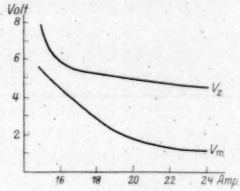


Fig. 1.

gegebenen Kurve (Fig. 2) kann man z. B. entnehmen, daß im $Hg$-Dampf die Zündspannung bei einem Druck, der einer Temperatur von etwa 170° C entspricht, mit 5,3 Volt ihren kleinstmöglichen Wert erreicht. Daß der nach höheren Temperaturwerten wieder aufsteigende Ast der Kurve manchen Autoren entgangen ist, dürfte seinen Grund in der verhältnismäßig hohen Temperatur haben, die man bei derartigen Untersuchungen im allgemeinen nicht beachtet hat. Einen ähnlichen Verlauf scheint man auch für die Minimalspannung beobachtet zu haben, wenn auch hier das Minimum nicht so ausgesprochen ist. Weitere Einzelheiten über derartige Zusammenhänge anzuführen erübrigt sich, da die von den verschiedenen Autoren angeführten Gesetzmäßigkeiten doch wohl zu spezieller Natur sind und meist nur für die besondere Anordnung

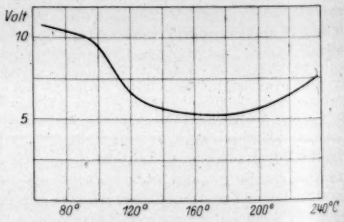


Fig. 2.

Geltung haben, als daß ihnen eine allgemeinere Bedeutung zukommen dürfte.

Wir geben an dieser Stelle nur noch eine Zusammenstellung der in den verschiedensten bisher untersuchten Gasen und Dämpfen beobachteten Minimalspannungen, die die betr. Ionisierungs- und kleinsten Anregungsspannungen

sicher unterschreiten, also der tatsächlich beobachteten Niedervoltbögen, ohne näher auf die Bedingungen einzugehen, die zu diesen Zahlen geführt haben. Der besseren Übersicht halber fügen wir in Kol. 2 und 3 gleichfalls die aus dem Buche von J. Franck und P. Jordan entnommenen Werte der kleinsten Anregungsspannung und der Ionisierungsspannung bei (Tabelle II).

Tabelle II.

| Gasfüllung | $V_K$ | $V_J$ | $V_M$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Helium . . | 19,77 \| 20,55 | 24,5 | 8 | Bär (1) |
| | | | 16,5 | |
| | | | 13 | Davis (17) |
| | | | 8 | Compton, Lilly u. Olmstead (15) |
| | | | 10,5 | Bär, v. Laue u. Meyer (2) |
| | | | 3,5 | Kannenstine (38) |
| Argon . . . | 11,5 | 15,3 | 3,5 | Holst u. Oosterhuis (36) |
| | | | 3 | Compton u. Eckart (14) |
| Neon . . . . | 16,6 | 21,5 | 7,5 | Holst u. Oosterhuis (36) |
| Quecksilber | 4,9 | 10,4 | 1,7 | Hebb (30) |
| | | | 1,8 | Yao (60) |
| | | | 2,25 | Bär (1) |
| | | | 3,2 | Hebb (31) |
| Kalium . . | 1,55 | 4,1 | 0,5 | Hebb (33) |
| Natrium . . | 2,12 | 5,13 | 0,5 | Wood u. Okano (59) |
| | | | 3,2 | Newman (46) |
| | | | 1,4 | Hebb (33) |
| Rubidium . | 1,6 | 4,1 | 2,3 | Newman (47) |
| Caesium . . | 1,48 | 3,9 | 1,9 | Newman (47) |
| Cadmium . | 3,88 | 8,92 | 2 | Mc Lennan (44) |

Auf weitere Einzelheiten, z. B. bezüglich der Charakteristik, Lichtemission usw. werden wir erst später bei den theoretischen Betrachtungen über den Niedervoltbogen näher eingehen. Hier sei nur noch bemerkt, daß das vorliegende experimentelle Material noch nicht in allen Punkten genügende Übereinstimmung zeigt, als daß man daraus etwa schon allgemeinere Schlüsse ziehen könnte.

## Theoretisches.

Die Aufgabe der theoretischen Deutung des Phänomens des Niedervoltbogens läßt sich nach dem Vorhergehenden also folgendermaßen formulieren: Wie ist es möglich, daß in einem Gase Ionisation entstehen kann, trotzdem die gesamte zur Verfügung stehende Spannung unterhalb der Ionisierungsspannung bzw. sogar unterhalb der kleinsten Anregungsspannung des Füllgases liegt. Wenn nun, wie am Ende des vorigen Abschnitts erwähnt wurde, schon in den experimentellen Resultaten weitgehende Abweichungen voneinander zutage treten, die schließlich ihren Grund haben in der Mannigfaltigkeit der eingehenden Versuchsparameter, so kann man natürlich erst recht nicht erwarten, daß sich unter den bisher vorgeschlagenen z. T. recht plausiblen Erklärungsmöglichkeiten eine finden sollte, die sich als die Erklärung des Phänomens ergibt. Vielmehr wird man annehmen, daß allen nur irgend zulässigen Deutungen eine gewisse Realität zukommen dürfte, und daß von Fall zu Fall bald die eine, bald die andere Deutung, oft auch mehrere gleichzeitig Geltung haben, ohne daß man in einem speziellen Fall in der Lage sein wird, eine feste Entscheidung zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten zu treffen.

## Schwingende Niedervoltbögen.

Eine verhältnismäßig leichte Erledigung finden die Fälle, wo es sich um zeitlich veränderliche Entladungsformen handelt, etwa disruptive oder schwingende Vorgänge. Man mißt in einem solchen Falle mit einem Gleichstrominstrument natürlich nur zeitliche Mittelwerte der Spannung, während die Spitzenspannungen sehr wohl Beträge annehmen können, die weit über $V_J$ oder $V_K$ liegen. Man muß dann nur noch die Annahme machen, daß sich die während einer solchen Spannungsspitze ausbildende Ionisation oder Anregung der Gasmoleküle genügend lange halten kann, so lange nämlich, daß in der Zeit zwischen zwei Spannungsspitzen die Entladung nicht aussetzt. Auf eine solche Möglichkeit der Erklärung gewisser Niedervoltbögen haben zuerst R. Bär, M. v. Laue und E. Meyer (2) hingewiesen; auch haben die genannten Autoren das Auftreten von Schwingungen in einem abnormen *He*-Bogen nachgewiesen und die Bedingungen untersucht, von denen das Einsetzen der Schwingungen und ihre Frequenz abhängt. Dabei zeigte es sich, daß die mit einem Röhrenvoltmeter gemessene Spitzenspannung ausnahmslos oberhalb ca. 20 Volt lag, teilweise sogar oberhalb der Ionisierungsspannung 24,5 Volt, wodurch also sicher erwiesen ist, daß wenigstens in gewissen Fällen der abnorme Niedervoltbogen tatsächlich ein normaler ist. Daß dies nicht immer der Fall zu sein braucht, haben R. Bär (1), C. Eckart und K. T. Compton (24, 25) und G. Holst und E. Oosterhuis (36) gezeigt, dadurch daß es ihnen gelang, in *Hg* und *He* bzw. *Ar* und *Ne* nachweislich schwingungsfreie Niedervoltbögen herzustellen.

K. T. Compton und C. Eckart (14) haben den Verlauf der Spannungsschwankungen an den Elektroden mit einer Braunschen Röhre untersucht und gezeigt, daß in gewissen Fällen das Spannungsmaximum allerdings über der kleinsten Anregungsspannung liegt; es gibt aber auch

schwingende Entladungsformen, bei denen die Spannung stets unterhalb $V_R$ bleibt, die also zu den echten abnormen Niedervoltbögen zu rechnen sind. Die Verhältnisse werden am besten illustriert durch Fig. 3, die die Gestalt des Lichtfleckes der Braunschen Röhre bei den verschiedenen Bogenformen zeigt.

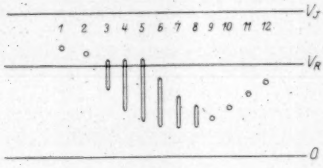



Fig. 3.

Die einzelnen Bogenformen sind also folgendermaßen gekennzeichnet

1— 2: Normaler Niedervoltbogen, nicht schwingend.

3— 5: Pseudo-abnormer N.V.B., schwingend.

6— 8: Echter abnormer N.V.B., schwingend.

9—12: Echter abnormer N.V.B., nicht schwingend.

Wie die Schwingungen im Niedervoltbogen überhaupt zustandekommen, erklärt sich in einfacher Weise daraus, daß das elektrische Verhalten des Bogens im wesentlichen bestimmt wird durch die vor der Kathode liegende negative Raumladung. Ist nun einmal, etwa im Moment des Zündens, die Spannung groß genug, daß positive Ionen gebildet werden können, so sinkt die negative Raumladung durch teilweise Neutralisation, und es können daher jetzt mehr Elektronen aus dem Glühdraht austreten, der Strom nimmt zu. Entsprechend der Beziehung $V = E - iR$ ($E$ = Batteriespannung, $R$ = Widerstand in Serie) muß dann die Bogenspannung $V$ abnehmen, die Neubildung von Ionen hört schließlich auf, wenn die dazu nötige Spannung unterschritten wird, und die noch vorhandenen positiven Ionen wandern zur Kathode oder rekombinieren sich. Dadurch nimmt wieder die negative Raumladung vor der Kathode zu, der Strom wird abgedrosselt und die Spannung steigt wieder auf den ursprünglichen Wert an, der zur Ionisation befähigt, und das Spiel beginnt von neuem. Nach diesen Vorstellungen sollte man nun allerdings erwarten, daß die Schwingungen im Gegensatz zu den Verhältnissen beim gewöhnlichen Lichtbogen auch ohne parallelgeschalteten Schwingungskreis möglich sind. Das ist aber nur bedingt der Fall. Es scheint nämlich nach Angaben von Bär, v. Laue und Meyer eine mit der Entladung in Serie geschaltete, wenn auch nur kleine Selbstinduktion, wie sie in den üblichen Anordnungen bereits von den verwendeten Meßinstrumenten und Widerständen gegeben wird, zur Erhaltung von Schwingungen notwendig zu sein. Ein zur Entladung parallel geschalteter Kondensator verändert die Frequenz, ohne daß jedoch die Thomsonsche Formel auch nur angenäherte Geltung hätte. Im übrigen ist die Frequenz von den Verhältnissen im Bogen selbst in hohem Maße abhängig. Sie nimmt ab bei steigender Kathodentemperatur oder Stromstärke im Bogen, wie man es von vornherein erwarten muß, da ja dann eine größere Raumladung kompensiert werden muß, wozu mehr Zeit erforderlich ist. In demselben Sinne wirkt Vermehrung des Gasdruckes, wahrscheinlich wegen der dadurch bewirkten Zunahme der Rekombination.

Wenn sich also auch eine große Anzahl der beobachteten Fälle von abnormen Bögen durch Nachweis von Schwingungen auf normale Niedervoltbögen zurückführen lassen, so besteht andererseits kein Zweifel darüber, daß tatsächlich echte Niedervoltbögen existieren, deren Spannung dauernd unter der kleinsten Anregungsspannung liegt, und die Schwierigkeit ihrer Erklärung bleibt nach wie vor bestehen.

## Stationäre Niedervoltbögen.

Wir gehen zunächst einmal systematisch vor und beginnen mit einer schematischen Aufzählung aller der Möglichkeiten, durch die einem unangeregten Atom, sei es in einem oder mehreren Elementarakten, die zu Anregung bzw. Ionisierung notwendige Energie übertragen werden kann. In Betracht kommen folgende 3 Fälle oder beliebige Kombinationen zwischen ihnen:

a) Elektronenstoß,

b) Strahlungsabsorption,

c) Stöße zweiter Art.

### A. Ionisierung durch einen Elementarakt.

Soll die Ionisation nur in einem Elementarakt erfolgen, so ist von vornherein leicht einzusehen, daß dann Fall b) und c) ausscheiden müssen, denn zur Ionisation durch einmalige Strahlungsabsorption (b) wäre die Anwesenheit einer Strahlung von der Wellenlänge der Hauptseriengrenze notwendig. Eine solche kurzwellige Strahlung kann aber, abgesehen von der Wärmestrahlung des Glühdrahtes, die aber energetisch nicht in Frage kommt, zunächst noch nicht vorhanden sein, da zu ihrer Anregung wiederum Einzelstöße von Elektronen nötig sind, deren Energie der Ioni-

sierungsspannung gleichkommt, wodurch also die Erörterung des Falles b) auf Fall a) verschoben wird. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Anregung und Ionisation durch Stöße zweiter Art. Für den Fall a) hingegen gilt folgendes: Da die Spannung unterhalb der Ionisierungsspannung liegt, ist zur Ionisation durch nur einen Elektronenstoß notwendig, daß den Elektronen auf irgendeine andere Weise als durch das elektrische Feld in der Entladungsstrecke der Differenzbetrag an kinetischer Energie mitgeteilt wird. Bereits beim Austritt aus dem Glühdraht können die Elektronen aus verschiedenen Gründen eine beträchtliche Anfangsgeschwindigkeit erhalten, und es wäre zu diskutieren, ob günstigstenfalls ihr Anteil zu der Gesamtenergie für die Ionisation größenordnungsgemäß in Frage kommt.

### Thermische Austrittsgeschwindigkeit.

Die aus einer Glühkathode emittierten Elektronen befinden sich mit der Drahttemperatur im Gleichgewicht, d. h. sie besitzen Geschwindigkeiten, deren Mittelwert der abs. Temperatur proportional ist und die sich in bekannter Weise nach dem Maxwellschen Gesetz auf die einzelnen Elektronen verteilen. In Tabelle III stellen wir einige aus der elementaren Theorie berechnete Werte der mittleren Elektronengeschwindigkeiten in Volt für verschiedene Temperaturen zusammen.

Tabelle III.

| $T_{\text{abs.}}$ | $V_{\text{Volt}}$ |
|---|---|
| 500° | 0.06 |
| 1000° | 0,13 |
| 1500° | 0,19 |
| 2000° | 0.25 |
| 2500° | 0,31 |
| 3000° | 0,38 |

Allerdings können die tatsächlich vorhandenen Geschwindigkeiten diese Mittelwerte noch erheblich übertreffen. Aus der Verteilungsformel berechnet sich z. B., daß für eine Kathodentemperatur von etwa 2500° 1 Proz. aller austretenden Elektronen eine Geschwindigkeit von mehr als 1 Volt haben. Alle diese Werte reichen nun natürlich nicht im entferntesten hin, eine Anregung oder Ionisierung der Atome irgendeines Gases allein durch thermische Energie der Elektronen (wenigstens bei den relativ geringen Temperaturen des Heizdrahts) plausibel zu machen. Für den Fall des immerhin leicht anzuregenden Quecksilberdampfes läßt sich berechnen, daß bei einer Kathodentemperatur von 3000° nur der $10^{-9}$ Teil der Elektronen eine zur Ionisation ausreichende Energie haben würde. Andererseits hingegen sind die thermischen Energien der Elektronen groß genug, um zusammen mit der aus dem elektrischen Feld entnommenen Energie bei Bogenspannungen nur etwas unterhalb der Ionisierungsspannung Ionisation zu ermöglichen. Gewisse Fälle von normalen Niedervoltbögen werden zweifellos sich auf diese Weise erklären lassen, vornehmlich natürlich die, wo wir es mit an und für sich kleinen Anregungs- und Ionisierungsspannungen zu tun haben (Metalldämpfe). Daß eine solche Erklärung aussichtslos ist z. B. im Falle von Helium, wenn es sich um Fehlbeträge von 12 Volt und mehr handelt, liegt auf der Hand, ebenfalls natürlich auch dann, wenn mit thorierten oder Oxyd-Kathoden gearbeitet wird, bei denen die in Frage kommenden Temperaturen nicht so hoch sind.

### Photoelektrische Austrittsgeschwindigkeiten.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führen Betrachtungen, die davon ausgehen, daß dem von seiten der Strahlung der Gasatome auf das Kathodenmaterial ausgeübten lichtelektrischen Effekt eine gewisse Bedeutung in Hinblick auf das vorliegende Problem zukommt, wie sie zunächst von K. I. van der Bijl (4) und T. C. Hebb (33) angestellt wurden. Wenn eine genügend kurzwellige Strahlung auf die Kathode fällt, so besitzen die aus ihr austretenden Elektronen eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit, die sich in bekannter Weise aus dem Einsteinschen Gesetz $\frac{m}{2} v^2 = h\nu - P$ berechnen läßt. Mit der Frequenz der erregenden Strahlen steigt die Austrittsgeschwindigkeit (in Volt) linear an. Ist nun die Frequenz sehr groß, wie etwa im Falle der Resonanzlinien von Helium (entsprechend etwa 20 Volt), so nähert sich die Austrittsgeschwindigkeit um so mehr der kleinsten Anregungsspannung, je mehr die Austrittsarbeit $P$ ihr gegenüber zu vernachlässigen ist. Eine verhältnismäßig kleine Zusatzspannung müßte dem Elektron dann den zur vollständigen Ionisation notwendigen Energiebetrag erteilen können. Exakte Messungen bezgl. der photoelektrischen Austrittsgeschwindigkeiten hat C. Ramsauer gemacht. Für eine Wellenlänge des erregenden Lichtes von 2500 Å.-E., entsprechend einer Spannung von 4,8 Volt, erhält er maximale Austrittsgeschwindigkeiten von ca. 1,8 Volt, für $\lambda = 1860$ Å.-E. bereits 3,8 Volt. Angenähert dieselben Werte erhält man, wenn man nach van der Bijl die Austrittsgeschwindigkeiten aus der roten Grenzwellenlänge des Photoeffekts zu

berechnen versucht, alles Zahlen, die auf den ersten Blick aussichtsreich zu sein scheinen. Eine nähere und prinzipielle Betrachtung zeigt indessen, daß dem Photoeffekt ebenfalls nur eine untergeordnete Bedeutung für den Niedervoltbogen zukommen kann, insofern als man die lichtelektrischen Austrittsgeschwindigkeiten wohl unter anderen Erklärungsmöglichkeiten heranziehen kann, daß sie allein jedoch keine haltbare Erklärung abgeben können. Dies hat seine nähere Begründung in dem energiedissipierenden Charakter der Strahlung überhaupt. Dadurch daß nur ein verhältnismäßig geringer Teil der insgesamt emittierten Strahlung zur Wirksamkeit an der Kathodenoberfläche gelangt, vielmehr der weitaus größte Teil „nutzlos" verloren geht, verschwinden namhafte Beträge hochwertiger Quantenenergie aus der Energiebilanz des Bogens und der Effekt muß naturgemäß abklingen.

### Stoß positiver Ionen.

Man hat endlich versucht, den Stoß positiver Ionen auf die Kathodenoberfläche zur Erklärung des Energiedefizits der Elektronen heranzuziehen (I. T. Tate (55)), indem man annahm, daß die beim Auftreffen positiver Ionen aus der Kathode losgeschlagenen Elektronen eine Anfangsgeschwindigkeit besitzen, die in einem Zusammenhang stehen muß mit der Energie der auftreffenden positiven Ionen. Nun scheint allerdings nach vorliegenden exakten Messungen von H. Bärwald dieser Effekt deshalb nicht in Frage zu kommen, weil die Geschwindigkeiten der von Kanalstrahlen ausgelösten Sekundärelektronen viel zu gering sein dürften. Die von Bärwald gemessenen Austrittsgeschwindigkeiten liegen alle unterhalb 0,1 Volt, und es ist auch kaum anzunehmen, daß bei den im Niedervoltbogen vorliegenden von den Bärwaldschen abweichenden Versuchsbedingungen (kleinere Geschwindigkeit der positiven Ionen, hohe Kathodentemperatur) der Effekt von wesentlich anderer Größenordnung sein wird.

### Stöße zweiter Art.

Als weitere Möglichkeit, den Elektronen eine zusätzliche Geschwindigkeit zu erteilen, haben G. Holst und E. Oosterhuis (36) den Stoß zweiter Art ins Auge gefaßt. Wenn nämlich ein Elektron mit einem angeregten Atom oder Molekül zusammenstößt, so kann die Anregungsenergie ganz oder zum Teil in kinetische Energie des Systems Atom—Elektron umgesetzt werden. Am häufigsten wird dieser Fall natürlich dann eintreten, wenn es sich um langlebige Anregungszustände (metastabile Zustände) des Atoms handelt, da dann bekanntlich der Stoß zweiter Art die einzige Möglichkeit für das Atom ist, in den normalen Zustand zurückzukehren. Nun liegen ja bei den meisten Gasen und Dämpfen die Verhältnisse so, daß die Differenz zwischen Ionisierungs- und kleinster Anregungsspannung beträchtlich kleiner ist als diese selber, ein mit der der Anregungsspannung entsprechenden Geschwindigkeit fliegendes Elektron braucht dann also nur noch eine verhältnismäßig geringe Spannung im Gefälle zu durchlaufen, um vollends zur Ionisation fähig zu sein. Auf den ersten Blick müßte also der Stoß zweiter Art wohl geeignet erscheinen, das Phänomen des Niedervoltbogens, und zwar sowohl des normalen wie des abnormen, auf einfache Weise zu erklären. Bei genauerer Diskussion jedoch ergibt sich auch hier ganz in Analogie zu dem früher beim Photoeffekt Gesagten eine prinzipielle Schwierigkeit. Damit der Bogen nämlich kontinuierlich und schwingungsfrei brennt, müßte man annehmen, daß jedes durch Elektronenstoß erzeugte positive Ion auch wieder einen Teil seiner Ionisierungsenergie, nämlich mindestens das $h\nu$ seiner Resonanzlinie, durch einen Stoß zweiter Art an ein Elektron abgibt. Das könnte etwa so geschehen, daß bei der Rekombination des Ions mit einem der zahlreich vorhandenen langsamen Elektronen dieses nicht sofort auf das Normalniveau unter Aussendung einer Hauptserienlinie fällt, sondern daß stets der größte Teil der Energie strahlungslos auf ein zweites stoßendes Elektron übertragen wird. Diese Annahme nun widerspricht sowohl Erfahrungen bezüglich der Lichtemission in Niedervoltbögen — gerade die Resonanzlinie erscheint immer mit größter Intensität — als auch den speziellen Vorstellungen, die man sich über die Wahrscheinlichkeit der Stöße erster und zweiter Art zu machen hat. Aus all dem ergibt sich also ebenfalls, daß der Stoß zweiter Art allein nicht zur Erklärung des Niedervoltbogens ausreicht, daß er vielmehr auch nur als Zusatzeffekt in Frage kommen dürfte.

### Feldumkehr.

Wenn wir von allen eben betrachteten Wirkungen, die eine direkte Übertragung von Energie auf die Elektronen an der Kathode oder deren Nähe ergeben, jetzt absehen, bleibt als letzte prinzipielle Möglichkeit, gewisse Annahmen über das Feld im Niedervoltbogen zu machen. Wir betrachten zu diesem Zwecke die Modifikation der anfangs linearen Potentialverteilung in einem Plattenkondensator, wenn aus der Kathode Elektronen heraustreten, die in immer steigendem Maße Atome des Gases ionisieren können (Fig. 4). Solange die Spannung zur Ionisation noch nicht

ausreichend ist, beherrscht die negative Raumladung an der Kathode den gesamten Spannungsverlauf, d. h. das Feld an der Kathodenoberfläche ist gleich o und steigt gleichmäßig an bis zu seinem Höchstwert an der Anode (a). In dem Maße, wie nun durch Erzeugung positiver Ionen und deren Wanderung zur Kathode die negative Raumladung ausgeglichen wird, bildet sich an der Kathode ein immer stärker werdendes Feld aus, schließlich rückt fast der ganze zur Verfügung stehende Spannungsabfall in die Nähe der Kathode (Kathodenfall) während im übrigen Gasraum das Feld praktisch verschwindet (b). Wenn nun die Ionisation weiter zunimmt, kann wegen der beträchtlich geringeren Geschwindigkeit der positiven Ionen der Einfluß der positiven Raumladung derart überwiegen, daß sich an der Kathode ein Potentialsprung ausbildet, größer als die ganze an der Röhre überhaupt liegende Spannungsdifferenz. Das hat dann natürlich zur Folge, daß im übrigen Teil der Entladung das Feld rückläufig verläuft (Fig. 4 Kurve c). Damit ist dann auch sofort eine weitere recht verheißungsvolle Erklärungsmöglichkeit der Niedervoltbögen gegeben, auf die zuerst K. T. Compton und C. Eckart (25, 14) hingewiesen haben. Auf Veranlassung von I. Langmuir haben die Autoren eingehende experimentelle Untersuchungen an Niedervoltbögen in Argon von diesem Gesichtspunkt aus angestellt. Das Feld in einem nachweislich schwingungsfreien Niedervoltbogen wurde mittels Sonde von Punkt zu Punkt ausgemessen. Da die gewöhnliche Methode der statischen Sonde infolge der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen Fehlerquellen in sich birgt, wurde nach der von Langmuir früher angegebenen Methode der Sondencharakteristik gearbeitet. Die

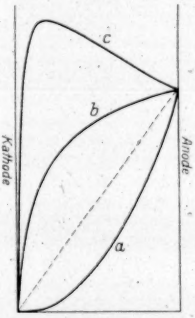



Fig. 4.

Sonde wird auf ein Potential $v$ aufgeladen und der dabei durch die Sonde abfließende Strom $i$ gemessen. $\log i$ als Funktion von $v$ ergibt ungefähr folgende Kurve (Fig. 5).

Die nähere theoretische Diskussion führt zu folgenden Ergebnissen: $AB$ ist geradlinig und

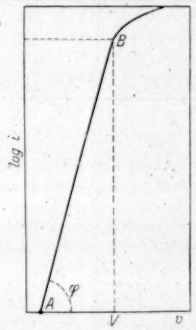



Fig. 5.

entspricht den Elektronen, die vermöge ihrer Geschwindigkeit gegen ein negatives Sondenpotential anlaufen können, vermehrt um einen Anteil positiver Ionen, der aber praktisch nicht in Frage kommt. Unter Annahme Maxwellscher Verteilung berechnet sich der Gesamtstrom folgendermaßen:

$$i = N \cdot \varepsilon \cdot a \sqrt{\frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{V_0}{3\pi}} \cdot e^{\frac{3(v-V)}{2V_0}}.$$

Hierbei ist:

$N$ = Anzahl der Elektronen pro cm³ (Elektronendichte),

$a$ = wirksame Oberfläche der Sonde,

$V_0$ = mittlere Geschwindigkeit der Elektronen,

$\varepsilon$ bzw. $m$ = Ladung und Masse der Elektronen.

Der scharf hervortretende Knickpunkt $B$ der Kurve gibt das Potential des Gases an dem betreffenden Punkte. Bei weiterer Steigerung der Sondenspannung ändert sich der Kurvenverlauf insofern, als jetzt umgekehrt die positiven Ionen abgestoßen und die Elektronen angezogen werden. $B$ gibt ferner durch seine Ordinate den Wert für

$$\lg\left(N \cdot \varepsilon \cdot a \sqrt{\frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{V_0}{3\pi}}\right),$$

also auch die Verteilung der Elektronendichte,

während $V_0$ aus der Neigung der Geraden $AB$ folgt:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{3}{2 V_0}.$$

Die auf diese Weise in einem Argonbogen bei einer Gesamtspannung von 5,2 Volt erhaltene Spannungsverteilung ist in Fig. 6 wiedergegeben. Das Potential der Kathode ist gleich 0 gesetzt, das der Anode also gleich + 5,2 Volt. Man sieht demnach deutlich, daß unmittelbar an der Kathode zunächst ein Potentialsprung von etwa 10—11 Volt liegt, und zwar nicht nur an der der Anode zugewandten Seite, sondern auch auf der Rückseite. Im übrigen Teil der Entladungsstrecke nimmt dann die Spannung nach

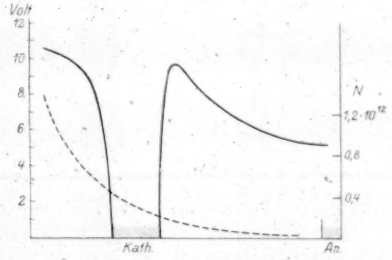



Fig. 6.

der Anode zu ab, so daß die Feldstärke negativ wird, d. h. die Elektronen müssen zum Teil gegen eine Spannung von mehreren Volt anlaufen um die Anode zu erreichen. Diejenigen Elektronen, die in der gesamten Gasstrecke überhaupt keinen unelastischen Zusammenstoß erfahren, besitzen nach Durchgang durch den Kathodenfall natürlich genügend kinetische Energie, um gegen die Restspannung anzulaufen. Wie steht es aber mit den Elektronen, die durch Stoßanregung eines Argonatoms ihre 10,5 Volt-Energie verloren haben? Eine flüchtige Überlegung zeigt bereits, daß sich in der Nähe des Spannungsmaximums eine dichte Wolke von langsamen Elektronen ansammeln müßte, da bei einem derartigen Potentialverlauf der Weg sowohl nach der Anode als auch nach der Kathode versperrt ist. Die Folge davon ist ein anormal großer Dichtegradient der Elektronen, der eine Diffusion von Elektronen selbst gegen ein etwa vorhandenes elektrisches Feld bewirken kann. Die Diffusionskraft ist einer Feldstärke äquivalent, die sich nach J. J. Thomson folgendermaßen berechnet:

$$K = \frac{\mu_- - \mu_+}{\mu_- + \mu_+} \cdot \frac{\varepsilon}{k \cdot T} \cdot \log \frac{N_1}{N_2}.$$

Hierin bedeuten $\mu_+$ und $\mu_-$ die Beweglichkeiten beider Ionengattungen, $N_1$ und $N_2$ die Elektronendichte pro cm³ an zwei um 1 cm entfernten Punkten. Während normalerweise diese Ionendiffusion außer Acht gelassen werden kann, da sie neben der Feldstärke in den meisten Fällen nicht in Betracht kommen dürfte, liegen hier die Verhältnisse gerade umgekehrt; denn das natürliche Spannungsgefälle ist klein, während andererseits das Konzentrationsgefälle der Elektronen recht große Werte annehmen kann. Wie oben bereits angedeutet wurde, kann man nämlich aus der Ordinate des Knickpunktes $B$ der Langmuirschen Sondencharakteristik die Elektronenkonzentration $N$ berechnen, und die so im Falle des abnorm niedervoltigen Argonbogens erhaltenen Werte lassen mit Sicherheit in diesem Sinne schließen. In Fig. 6 sind gleichzeitig (gestrichelt) die $N$-Werte von Punkt zu Punkt eingetragen.

Derartige Sondenmessungen sind bisher nur am Argonbogen gemacht worden, immerhin dürfen wir wohl die daraus zu ziehenden Schlüsse auch auf andere Gase und Dämpfe erweitern, daß nämlich im abnorm niedervoltigen, schwingungsfreien Bogen sich unter Umständen ein Kathodenfall ausbilden kann, der von der Größenordnung der ersten Anregungsspannung ist, und daß in dem übrigen Teil der Entladung das Feld rückläufig ist. Damit ist gewissermaßen der Fall des schwingungsfreien abnorm niedervoltigen Bogens auf den normalen Niedervoltbogen reduziert.

Einschaltend sei hier bemerkt, daß das Auftreten von entgegengesetzten Feldern in Entladungen an sich nichts Neues ist. In Glühkathodenröhren mit Hochvakuum ist die Bildung negativer Feldstärken an der Kathode bei starker Emission eine bekannte Erscheinung; direkt gemessen wurde eine derartige Feldverteilung von A. Wehnelt und H. Bley (58) mit der Methode des Querkathodenstrahls.

Daß sich nun in einer derartigen Anordnung gelegentlich auch ein Kathodenfall von der Größe der Ionisierungsspannung ausbilden kann, erscheint an sich durchaus möglich. Allerdings weist der in Argon gemessene Kathodenfall von der Größe der ersten Anregungsspannung darauf hin, daß im Prinzip nicht einmal die Notwendigkeit dazu besteht, den Elektronen eine zur Ionisierung in einem Stoß erforderliche Energie zu erteilen. Aus unseren Betrachtungen folgt nämlich, daß sich alle Energiezuschüsse dazu als völlig unzureichend erweisen. Vielmehr müssen wir nach dem Stand der Dinge schließen, daß jeder anormale Niedervoltbogen — natürlich Schwingungsfreiheit vorausgesetzt — einen Kathodenfall von der Größe der ersten Anregungs-

spannung besitzt, daß er somit eine besondere Art des normalen Niedervoltbogens darstellt, und daß, endlich für letzteren die Notwendigkeit besteht, Ionisation in mindestens zwei Elementarakten anzunehmen.

### B. Ionisierung durch mehrere Elementarakte.

Im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen muß man also versuchen, ob man mit irgendeiner Kombination von zwei (oder mehreren) Elementarvorgängen *a*, *b* und *c* in der Erklärung des Niedervoltbogens weiterkommt. Im Prinzip sind natürlich alle überhaupt möglichen Kombinationen zwischen *a*, *b* und *c* auch zulässig und müssen auf ihre Brauchbarkeit untersucht werden.

Auf die Möglichkeit, daß die Anregung eines Atoms in zwei aufeinanderfolgenden Akten vor sich gehen kann, hat zuerst K. I. van der Bijl (4) hingewiesen, und zwar weniger in Bezug auf das vorliegende Problem, als vielmehr um gewisse damals noch bestehende Unstimmigkeiten der Messungen der Ionisierungs- und Anregungsspannungen von *Hg* nach der Ionenstoßmethode von Franck und Hertz zu klären. Dadurch wird überhaupt zum ersten Mal ein für derartige Messungen prinzipieller Punkt aufgedeckt, dem man in jedem Fall genügend Aufmerksamkeit schenken muß. Es kann natürlich stets vorkommen, daß Messungen von Anregungspotentialen, die in der üblichen Anordnung vorgenommen werden, durch plötzliches Zünden eines Niedervoltbogens empfindlich gefälscht werden. Bereits van der Bijl hat erkannt, wie man diesen Fehler vermeiden kann, nämlich dadurch, daß man stets mit so kleinen Stromdichten arbeitet, daß eine Etappenanregung wegen der relativen Seltenheit der Elektronenstöße gar nicht in Frage kommt.

Im Prinzip haben wir es also nach unserem oben gegebenen Schema, wenigstens wenn wir vorläufig von der Reihenfolge der Elementarakte absehen, mit folgenden 6 Kombinationen zu tun:

*a*—*a*: Elektronenstoß—Elektronenstoß,
*b*—*b*: Absorption—Absorption,
*c*—*c*: Stoß II. Art—Stoß II. Art,
*a*—*b*: Elektronenstoß—Absorption,
*a*—*c*: Elektronenstoß—Stoß II. Art,
*b*—*c*: Absorption—Stoß II. Art.

Zunächst ergeben sich einige für alle Kombinationen geltende allgemeine Betrachtungen bezüglich der Verweilzeit oder Lebensdauer angeregter Zustände, die ja offensichtlich eine große Rolle bei der Anregung in Etappen spielen muß. Damit nämlich eine stufenweise Anregung stattfinden kann, ist nötig, daß der zweite Akt vor Ablauf der Lebensdauer dem ersten Akte folgt. Sind die mittleren Verweilzeiten einmal bekannt, so kann man auf Grund von wahrscheinlichkeitstheoretischen Erörterungen über die Häufigkeit des Elektronenstoßes usw. gewisse Schlüsse ziehen über die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Kombination.

Wenn es sich um metastabile Anregungszustände handelt, muß natürlich die Verweilzeit besonders groß und damit auch eine gewisse Prädisposition des Atoms zur Etappenanregung vorhanden sein. In diesem Fall kann nämlich die Rückkehr in den normalen Zustand nur durch äußere Einwirkung (Stoß) erfolgen. Umgekehrt haben die Atome, die nicht zur Bildung metastabiler Zustände befähigt sind, sehr viel kleinere Verweilzeiten. Dementsprechend ergibt sich auch in dem bisher vorliegenden experimentellen Material die Messung von Lebensdauern angeregter Zustände betreffend eine Gruppierung der Verweilzeiten in zwei Klassen: Die erste Kategorie ist von der Größenordnung $10^{-7}$ sec. Zu ihrer Messung bedarf es daher auch äußerst schnell verlaufender elementarer Vorgänge, wie etwa schnell bewegter Kanalstrahlen (W. Wien). Die zweite Gruppe betrifft die metastabilen Zustände. Hier sind die Verweilzeiten von einer Größenordnung, daß sie mit gewöhnlichen Mitteln wie rotierenden Blenden oder Spiegeln oder entsprechend mit Wechselströmen nicht allzu hoher Frequenz bequem meßbar sind. Gerade vom Standpunkt des Niedervoltbogens interessieren zunächst die Messungen von F. M. Kannenstine (38). Ein Niedervoltbogen in Helium wird mit Wechselstrom variabler Frequenz betrieben. Man sollte nun folgendes erwarten: In der Phase, in der der Glühdraht Kathode ist, zündet der Bogen bei einer bestimmten Zündspannung und ein gewisser Bruchteil von Heliumatomen wird in angeregte Zustände gehoben. In der nächsten Halbwelle geht keine Entladung durch das Gas. Wenn nun in dieser Zeit die Anzahl der angeregten Atome nicht wesentlich abgenommen hat, so muß bei der nächsten Stromperiode diesmal das Zünden des Bogens erleichtert werden. Tatsächlich beobachtete auch Kannenstine, daß die oszillographisch gemessene Zündspannung um so mehr sich der Minimalspannung des Bogens näherte, je höher die Frequenz war. Bei einer Frequenz von etwa 220 Hertz scheinen Brennspannung und Zündspannung identisch zu sein, wonach Kannenstine auf eine mittlere Verweilzeit von 0,0025 sec schließt. Entsprechende Versuche an Quecksilber sind von

M. Marschall (42) unternommen worden und führen zu Verweilzeiten von 0,045 sec. Später sind diese Messungen allerdings von C. Eckart (22) einer genaueren Diskussion unterzogen worden, und die von Kannenstine gegebene Deutung der Ergebnisse wurde in Zweifel gestellt. Was Kannenstine und Marschall tatsächlich beobachtet haben, ist nicht nur das Abklingen des angeregten Zustandes, sondern auch das Zusammenbrechen der für die Entladung charakteristischen elektrischen Strukturen, wie Raumladungen, Restionisation usw. und es kann durchaus möglich sein, daß die dazu erforderliche Zeit die eigentliche Verweilzeit beträchtlich überwiegt.

Genaueren Anhalt bezüglich der Größe der Verweilzeiten metastabiler Zustände liefern hingegen gewisse rein optische Beobachtungen, die sich darauf gründen, daß ein Gas eine ihrer Spektrallinien nur dann absorbieren kann, wenn sich in ihm Atome in dem Zustande befinden, der der Endzustand der betreffenden Linie ist. Eine zeitliche Trennung von Anregung und Beobachtung der Absorption muß demgemäß auf die Größe der Verweilzeit schließen lassen. Diese Methode ist von K. W. Meißner und H. B. Dorgelo ausgebildet worden. Für den $s_3$-Zustand des Neons ergibt sich so eine Verweilzeit von 0,0005 sec, für den $s_5$-Zustand etwa 0,004 sec. Ähnlich sind die Zeiten, die man für $Hg$ bekommt.

Auf etwas anderer Grundlage basieren die Versuche von H. W. Webb (57) und L. L. Hayner (35), die das Abklingen des durch die Strahlung ausgelösten Photoeffektes bzw. direkt stroboskopisch die Dauer der Resonanzfluoreszenzstrahlung messen. Auch diese Versuche sind vielleicht nicht ebenso einwandfrei wie die Absorptionsmessungen, führen aber zu ganz plausiblen Werten (0,00025 sec).

Immerhin genügen diese Zahlen, um uns als Anhaltspunkte für eine weitere Diskussion der den Niedervoltbogen betreffenden Verhältnisse zu dienen, und wir wollen nun untersuchen, ob in gewissen Fällen die Möglichkeit einer stufenweisen Anregung gegeben ist. Der naheliegendste Fall, mit dem wir uns zuerst beschäftigen wollen, und der auch von van der Bijl zunächst allein bei der Aufstellung der Hypothese von der stufenweisen Ionisation ins Auge gefaßt wurde, ist der Fall $a - a$, also Anregung mit nachfolgender Ionisierung durch zwei Elektronenstöße. Eine rechnerische Behandlung dieses Falls hat zuerst K. T. Compton (8) gegeben.

Wir setzen:

$\nu =$ Anzahl der gaskinetischen Stöße eines Elektrons auf 1 cm Weglänge,

$f(V) =$ Anregungswahrscheinlichkeit,

$n =$ Stromdichte der Elektronen,

$N = N_0 \cdot p =$ Anzahl der Moleküle im Volumen eins und beim Druck $p$.

Dann berechnet sich für ein Molekül die Zahl der anregenden Stöße in einer Sekunde zu $w = \frac{\nu \cdot n \cdot f(V)}{N}$, also die mittlere Zeit zwischen zwei anregenden Stößen $T = \frac{1}{w} = \frac{N}{\nu \cdot n \cdot f(V)}$.

Wir nehmen an, daß alle Anregungszustände die gleiche Lebensdauer $\tau$ haben und fragen nach der Wahrscheinlichkeit $P$ für ein angeregtes Molekül, innerhalb der Zeit $\tau$ nochmals durch einen anregenden Elektronenstoß getroffen, also vollkommen ionisiert zu werden. Nun ist für ein angeregtes Molekül die Wahrscheinlichkeit, nach Ablauf der Zeit $\tau$ zu kollidieren, gleich $e^{-\frac{t}{T}}$, also $P = 1 - e^{-\frac{\tau}{T}}$. Für einen speziellen Fall eines Bogens in $Hg$-Dampf, wie ihn Mc Lennan (44) angegeben hat, hat Compton den $P$-Wert annäherungsweise berechnet. Dabei wurde an Stelle von $\nu$ ein von Benade und Compton früher angegebener „Umwegfaktor" eingesetzt und für $f(V)$ eine durchaus plausible Annahme gemacht, nämlich daß $f(V) = 0$ für $V < V_R$, und $f(V) = \frac{V - V_R}{V}$ für $V > V_R$. So erhält Compton $P = 0{,}00018$, d. h. also, unter 5000 Zusammenstößen von Elektronen mit Molekülen kommt ein tatsächlich vollkommen ionisierender Stoß. Wenn diese Zahl auch nur sehr vorsichtig zu bewerten ist, so deutet sie doch immerhin wenigstens die Möglichkeit eines derartigen Effektes an, um so mehr wenn man bedenkt, daß Compton noch mit einem Wert von $\tau = 6 \cdot 10^{-7}$ sec gerechnet hat, während man doch wohl annehmen muß, daß $\tau$ sicher um einige Zehnerpotenzen größer anzusetzen ist.

In einer zweiten Abhandlung (6) gibt Compton dann eine erheblich darüber hinausgehende theoretische Untersuchung, wobei er nunmehr die Ansätze von vornherein so allgemein gestaltet, daß auch andere Anregungsmöglichkeiten, z. B. Fall $a - b$ (Photo-Impact) ohne weiteres behandelt werden können. Es wird zunächst die Stromzunahme berechnet, die sich bei einer zwischen $V_K$ und $V_Y$ liegenden Bogenspannung $V$ ergibt und verglichen mit dem auf die gleiche Spannung $V$ unter Annahme des Raumladungsgesetzes $i \sim V^{3/2}$ extrapolierten Wert. Es sei $n_0$ die pro Sekunde fließende Elektronenmenge ohne Anwesenheit von Ionisation ($n_0 \sim V^{3/2}$) und $n$ die tatsächliche bei der Spannung $V > V_K$ fließende

Elektronenmenge. Jede Abweichung des gemessenen $n$-Wertes von dem aus dem $V^{n}$-Gesetz berechneten Werte läßt auf Ionisation schließen, und zwar muß für $V < V_\gamma$, da wir Schwingungsfreiheit voraussetzen, ratenweise Ionisation angenommen werden. Charakteristisch für die Comptonsche Betrachtungsweise ist nun, daß von vornherein nicht etwa nach der im Gase wirklich vorhandenen Ionisation, sondern nach dem Bruchteil der irgendwie angeregten und etwa in metastabilen Zuständen befindlichen Atomen gefragt wird. Dieser Bruchteil $P_0$ der „partiell" ionisierten Atome verhält sich im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften des Gases wie eine beigemischte Verunreinigung mit sehr viel kleinerer Ionisierungsspannung und liefert, solange $V < V_\gamma$ ist, allein die positiven Ionen. Diese bewegen sich dann zur Kathode und ermöglichen in bekannter Weise durch Raumladungsausgleich den Austritt einer $M$-fachen Elektronenmenge, dadurch steigt wiederum die Ionisierung, usf. Den schließlich hieraus resultierenden Gesamtstrom kann man durch sukzessive Approximation in Form einer für kleine $P_0$-Werte schnell konvergierenden Reihe berechnen und erhält als wahre Stromstärke:

$$n = \frac{n_0}{1 - M P_0}. \tag{1}$$

Die Spannung $V$ ist implicite in $P_0$ enthalten, Gleichung (1) lieferte also, wenn $P_0'(V)$ bekannt wäre, den weiteren Verlauf der Bogencharakteristik von dem Momente an, wo der $V^{n}$-Wert der Stromstärke überschritten wird, also der Bogen zündet.

Die Berechnung von $P_0$ ist ebenfalls von Compton durchgeführt worden, und zwar sowohl für den Fall des Elektronenstoßes als auch der Anregung durch Absorption der Resonanzstrahlung. Für die Anregung durch Stoß wird die Annahme gemacht, daß alle $n$-Elektronen, die den Glühdraht in der Sekunde verlassen, nachdem sie die Resonanzspannung $V_R$ durchlaufen haben, in einer entsprechend dimensionierten Schicht der Gasstrecke einen anregenden Stoß vollführen, so daß ebenfalls $n$ Atome pro Sekunde angeregt werden. Diese Annahme ist natürlich ohne weiteres zulässig, da der Gasdruck in den meisten Fällen so hoch ist, daß in der für die Anregung günstigen Schicht genügend viel Zusammenstöße der Elektronen mit Atomen erfolgen, so daß alle Elektronen schließlich zur Anregung gelangen. Ist nun $\tau$ die Lebensdauer des angeregten Zustandes, und $v \cdot N \cdot p$ die Anzahl der beim Druck $p$ im Volumen $v$ der betreffenden Schicht enthaltenen Atome, so berechnet sich der Bruchteil der angeregten Atome zu

$$P_i = \frac{n \cdot \tau}{v \cdot N \cdot p}. \tag{2}$$

Gewisse Schwierigkeiten bietet nur noch die Berechnung der Dicke der wirksamen Schicht, wobei außer der Potentialverteilung noch die Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons auf 1 cm Weglänge und die Maxwellsche Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten zu berücksichtigen sind. Für eine zylindrische Elektrodenanordnung z. B. erhält Compton den Ausdruck:

$$P_i = \frac{n \cdot \tau}{2\pi(b+c) \cdot f \cdot N \cdot p \left| \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{\lambda}{p} + \frac{\alpha T}{\varepsilon \cdot V} (b+c) \log \frac{a}{c} \right|} \tag{3}$$

Hierin ist

$\lambda$ = freie Weglänge der Elektronen für 1 mm Druck,

$\alpha$ = Boltzmannsche Konstante,

$T$ = Temperatur der Kathode,

$\varepsilon$ = Ladung des Elektrons.

$a$, $b$, $c$ und $f$ sind gewisse geometrische Abmessungen der Entladungsstrecke.

Ehe wir auf eine weitere quantitative Diskussion der Formel (3) eingehen, wollen wir gleich anschließend den Fall behandeln, daß Atome durch Absorption der Resonanzstrahlung in den angeregten Zustand versetzt werden und ganz analog die hierfür geltende Wahrscheinlichkeit $P_R$ berechnen. Die Vorstellungen, von denen Compton dabei ausgeht, seien im Folgenden kurz skizziert.

Die durch Stoß angeregten Atome emittieren im Mittel nach Ablauf der Lebensdauer $\tau$ die Resonanzstrahlung, die nun von benachbarten, noch unangeregten Atomen absorbiert werden kann, bis auch diese ebenfalls nach Ablauf von $\tau$-Sekunden dieselbe Wellenlänge wieder ausstrahlen usw. Die von einem einzigen durch Stoß angeregten Atom ausgesandte Strahlung versetzt also noch eine ganze Reihe von Nachbaratomen in den angeregten Zustand, ehe sie nach außen vollends ausgestrahlt wird, sie wird gewissermaßen von Atom zu Atom weitergegeben und diffundiert durch das Gas, und weil nun die Lebensdauer angeregter Zustände endlich ist, geschieht dieser Diffusions-

prozeß nicht etwa mit Lichtgeschwindigkeit, sondern erheblich langsamer. In treffender Weise ist hierfür der Ausdruck „Imprisonment of radiation" geprägt worden. Da es nun für den Endeffekt gleichgültig bleibt, ob die Individualität der angeregten Atome erhalten bleibt oder nicht, so wirkt die Diffusion der Strahlung in demselben Sinne wie etwa eine Vergrößerung der normalen Lebensdauer angeregter Zustände. Daher ist vollkommen klar, daß man auf diese Weise zu einem bedeutend höheren Bruchteil angeregter Atome gelangt, als wenn man den Elektronenstoß als alleiniges Anregungsmittel heranzieht und die emittierte Strahlung „nutzlos" in den Raum hinausgehen läßt.

Man kann die Diffusion der Lichtquanten durch das Gas hindurch formal wenigstens ebenso behandeln wie die Diffusion von Materie. Das gewöhnliche Absorptionsgesetz $J = J_0 \cdot e^{-k \cdot x}$ der Strahlung steht in Analogie zu der Zerstreuung eines Korpuskularstrahls $n = n_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}$, so daß wir auch ohne weiteres die freie Wegelänge der Quanten $\lambda' = \frac{1}{k}$ übernehmen können. Die Anwendung der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Diffusionsformel führt dann auf folgende Form:

$$\int\int \frac{1}{3} \lambda' \cdot \bar{c} \cdot \frac{\partial N'}{\partial n} \cdot dS = -\int\int\int R \cdot dx\, dy\, dz. \qquad (4)$$

Hierin ist $\bar{c} = \frac{\lambda'}{\tau}$ die mittlere Geschwindigkeit der Strahlung, $N'$ die Anzahl der angeregten Atome im Einheitsvolumen, $n$ die Normale auf dem Flächenelement $dS$ und $R$ die Anzahl der pro Sekunde durch Stoß angeregten Atome. Die Integration ist in bekannter Weise über eine Fläche bzw. den von ihr umschlossenen Raum auszuführen. Für die oben behandelte zylindrische Elektrodenanordnung vereinfacht sich Gleichung (4) natürlich beträchtlich. Der endgültige Ausdruck für den Bruchteil der durch Strahlungsabsorption angeregten Atome lautet dann

$$P_R = \frac{3\,p \cdot n \cdot \tau}{2\,\pi f \cdot N \cdot \varrho^2} \cdot \frac{V - V_R}{V} \cdot \log \frac{a}{c}. \qquad (5)$$

Die neu auftretende Größe $\varrho$ ist der reziproke Zerstreuungskoeffizient der Resonanzstrahlung bei 1 mm Druck, d. h. $\varrho$ ist die Entfernung, in der die Intensität der Strahlung auf den $e$-ten Teil ihres Anfangswertes gesunken ist.

Von besonderem Interesse ist nun ein zahlenmäßiger Vergleich der den beiden Anregungsarten zukommenden $P$-Werte. Eine ganz rohe Überschlagsrechnung liefert das Verhältnis $\frac{P_R}{P_i} = 10000$, was also besagt, daß normalerweise die Anregung durch Elektronenstoß gegenüber der Anregung durch Absorption vollständig zu vernachlässigen ist.

Will man die Werte von $P_R$ und $P_i$ selbst haben, so ist auch noch die Kenntnis von $\tau$ nötig, und bei der hier bekannten Unsicherheit kann man natürlich nur grobe Annäherungen erwarten. Compton hat für einen speziellen Niedervoltbogen von den üblichen Dimensionen für $He$ und $Hg$ bei verschiedenen Drucken die Werte von $P_i$, $P_R$ und $n/n_0$ berechnet, wenn z. B. die Spannung des Bogens 1 Volt über der Resonanzspannung $V_R$ liegt. Korrigieren wir die Comptonschen Resultate durch Einsetzen moderner $\tau$-Werte (z. B. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ sec), so erhalten wir für Quecksilber folgende Zusammenstellung ($T = 2500^0$):

| $p$ | $P_i$ | $n/n_0$ |
|---|---|---|
| 1 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 3,18 |
| 2 | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ | 1,61 |
| 10 | $0{,}23 \cdot 10^{-4}$ | 1,088 |

Der für $P_R$ errechnete Wert ist mit noch mehr Unsicherheiten behaftet, da außer der Verweilzeit $\tau$ auch noch der Zerstreuungskoffizient $\varrho$ eingeht, der von Compton nach Woodschen Messungen zu 0,000675 cm angesetzt wird. Damit ergibt sich dann $P_R = 0{,}055 \cdot p$, eine Zahl, die immerhin zu erkennen gibt, daß $P_R$ von ganz anderer Größenordnung als $P_i$ ist. Auch die daraus berechneten Werte der Stromzunahme nach Zünden des Bogens $n/n_0$ stimmen besser mit der Erfahrung überein. Man wird also wohl nicht fehlgehen, daraus zu folgern, daß von der Voranregung bei der stufenweisen Ionisation der Elektronenstoß gegenüber der Strahlungsabsorption kaum in Frage kommen dürfte.

Was den zweiten Teilvorgang, nämlich die endgültige Ionisierung des angeregten Atoms anlangt, so kann man auch hierfür prinzipiell sowohl Elektronenstoß als auch Strahlungsabsorption heranziehen. Quantitativ liegen jedoch hier die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei der ersten Stufe. Damit nämlich ein bereits angeregtes Atom durch Strahlungsabsorption vollständig ionisiert wird, muß es ja eine Strahlung von ganz bestimmter Wellenlänge, etwa

durch $h\nu = V_\gamma - V_R$ gegeben, absorbieren können, die, wenn überhaupt vorhanden, doch sehr viel schwächer sein wird als die Resonanzstrahlung. Dazu kommt noch der Umstand, daß zur Emission dieser Strahlung $h\nu = V_\gamma - V_R$ die Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion, d. h. also Rekombination des Ions nötig ist. An Stelle des auf diese Weise aus der Ionenbilanz des Bogens ausscheidenden Ions tritt dann einfach ein anderes ein, so daß sich an der Gesamtionisierung nichts ändert. Prinzipiell anders liegen jedoch die Verhältnisse bei der Hinzunahme der Stöße zweiter Art angeregter Atome zur Ausführung des ersten oder zweiten Aktes der Ionisation. (Fall *ac*, *bc*, *cc*.)

Soll die erste Anregung eines normalen Atoms durch einen Stoß zweiter Art erfolgen, so ist dazu natürlich ein anderes bereits angeregtes Atom notwendig, die Wirkung eines solchen Stoßes auf die Verteilung der Anregungen wäre dann vollkommen analog der oben betrachteten Comptonschen Strahlungsdiffusion; denn ob die Energiequanten direkt durch Stoß oder erst durch Vermittlung einer Strahlung übertragen werden, ist prinzipiell gleichgültig. Über die Größenordnung eines solchen Effektes, insbesondere ob er überhaupt gegenüber der Strahlungsdiffusion in Frage kommt, läßt sich vorderhand mangels sicherer Daten über die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art noch gar nichts aussagen. Immerhin erscheint es durchaus möglich, daß die Stöße zweiter Art gegenüber der Strahlungsdiffusion dann eine Rolle spielen können, wenn die gaskinetisch berechnete Zeit zwischen zwei Stößen vergleichbar wird mit der Lebensdauer angeregter Zustände, also zum mindesten bei höheren Drucken.

Als Agens zur vollständigen Ionisierung bereits angeregter Atome kommt hingegen der Stoß zweiter Art neben dem gewöhnlichen Elektronenstoß so gut wie allein in Frage, und zwar zum Teil aus quantentheoretischen Gründen. Während nämlich bekanntlich bei der Strahlungsemission und Absorption nur immer bestimmte diskrete $h \cdot \nu$-Werte der Energie ausgetauscht werden können, besteht bei der Energieübertragung durch Stoß erster und zweiter Art durchaus die Möglichkeit einer beliebigen Unterteilung der in Frage kommenden Energiebeträge, wobei unter Umständen ein etwa vorhandener Überschuß in Form von kinetischer Energie zutage treten kann. Ein angeregtes Atom kann daher dann einem anderen ebenfalls angeregten Atom die zur vollkommenen Ionisierung nötige Energie durch Stoß übertragen, wenn, wie z. B. im Falle von Helium, die Resonanzspannung gleich oder größer ist als die halbe Ionisierungsspannung, so daß in diesem Falle aus zwei angeregten Atomen ein vollkommen ionisiertes und ein normales entstehen können. Man wird ferner vermuten, daß dieser Fall um so häufiger eintritt, je kleiner die Differenz $V_\gamma - V_R$ gegenüber der Ionisierungsspannung ist, also wahrscheinlich im Helium sehr viel öfter als im Quecksilber, wo $V_R$ fast genau gleich der halben Ionisierungsspannung ist.

Zusammenfassend müssen wir uns also nach dem heutigen Stand der experimentellen Erforschung des Niedervoltbogens folgende Vorstellungen über sein Zustandekommen machen: Da die Effekte, die den Elektronen bei ihrem Austritt aus der Kathode eine Zusatzenergie übertragen können — thermische und lichtelektrische Austrittsgeschwindigkeiten, Stoß positiver Ionen oder Stöße zweiter Art — zur Erklärung des Phänomens nicht ausreichen, muß man annehmen, daß alle abnormen Niedervoltbögen, wenn sie schwingungsfrei brennen, einen Kathodenfall von der Größenordnung der kleinsten Anregungsspannung des Gases besitzen, und daß das Feld in dem übrigen Teil der Entladung entgegengesetzt gerichtet ist, so daß trotzdem die an den Elektroden gemessene Spannungsdifferenz kleiner als $V_R$ ist. Die weitere Erklärung dieser abnorm niedervoltigen Bögen ist somit verschoben auf den Fall des normalen Niedervoltbogens. Für diesen muß man — Schwingungsfreiheit wiederum vorausgesetzt — annehmen, daß die Ionisierung der Atome in zwei Stufen erfolgen kann. Dabei kommt dem „Photo-Impact", d. h. der zunächst durch Absorption der Resonanzstrahlung erfolgten Anregung mit nachfolgender völliger Ionisierung durch Elektronenstoß gegenüber allen anderen möglichen Kombinationen der Etappenionisation die größte Bedeutung zu. Auch Anregung bzw. vollständige Ionisierung durch Stöße zweiter Art kann unter Umständen eine ebenso große Rolle spielen, während hingegen Strahlungsabsorption als zweiter Vorgang nicht in Frage kommt.

Die so skizzierte Theorie der Niedervoltbögen steht auch in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, über Charakteristik, Abhängigkeit der Minimalspannung von verschiedenen Veränderlichen, wie sie oben in dem experimentellen Teil angeführt wurden, d. h. Abnahme der Minimalspannung mit wachsender Stromstärke (Kathodentemperatur) und, zunächst wenigstens, mit zunehmendem Druck.

## Die Charakteristik des Niedervoltbogens.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, spielt sich der Niedervoltbogen durchaus innerhalb der Grenzen der normalen Thermionenemission

der Kathode ab, die wir als konstant annehmen können, solange die Ionisation im Bogen noch so gering ist, daß die auf die Kathode zu fliegenden positiven Ionen deren Temperatur nicht wesentlich erhöhen. Dementsprechend ist auch die typische Charakteristik des Niedervoltbogens in der Stromstärke durch den Sättigungsstrom begrenzt. Der Verlauf der Charakteristik ist natürlich sehr verschiedenartig je nach den speziellen Entladungsbedingungen; immerhin läßt er sich auf einen gewissen Normaltyp zurückführen, der schematisch etwa in Fig. 7 gegeben sei.

Im einzelnen wäre dann die Deutung der Charakteristik etwa folgende: Das Stück $OA$ entspricht dem reinen, d. h. durch positive Ionen nicht gestörten Raumladungseffekt der Elektronen, also dem $V^{3/2}$-Gesetz. Im Punkte $A$, der ungefähr der kleinsten Anregungsspannung

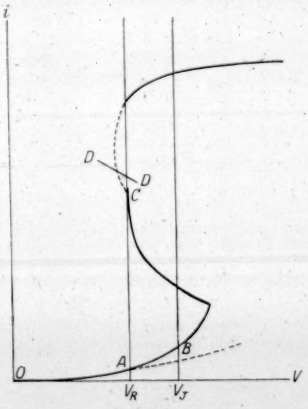


Fig. 7.

$V_R$ des Gases entsprechen dürfte, beginnt eine merkliche Abweichung des Stromes vom $V^{3/2}$-Gesetz, hervorgerufen durch Bildung positiver Ionen vermittelst ratenweiser Ionisierung. Überschreitet die Spannung bei $B$ die Ionisierungsspannung, so kommt noch der direkte Elektronenstoß als Ionisierungsagens hinzu, was ein noch stärkeres Ansteigen des Stromes zur Folge hat. Die Spannung dagegen kann jetzt bereits durch teilweisen oder vollständigen Ausgleich der Raumladung vor der Kathode sinken. Bei $C$ wird schließlich die Ionisation so stark, daß sie zum völligen Ausgleich der negativen Raumladung genügt, und daß demnach dem Erreichen des Sättigungswertes nichts im Wege stände. Normalerweise ist jedoch immer noch ein Ohmscher Widerstand $R$ in den Stromkreis eingeschaltet, der in bekannter Weise die Entladung stabilisiert und auf die „Widerstandsgerade" $DD$ beschränkt. Damit ist dann aber auch gleichzeitig ein Sinken der Spannung unter $V_R$ verbunden, die Ionisierung setzt momentan aus, die Spannung steigt längs $DD$, bis wieder $V_R$ überschritten wird und der Vorgang wiederholt sich von neuem. Es sind in diesem Teile der Charakteristik also die Bedingungen für das Auftreten von Schwingungen gegeben, deren Spannungsamplitude leicht so groß werden kann, daß der mit einem Gleichstrominstrument gemessene Mittelwert weit unterhalb $V_R$ liegen kann, so daß in diesem Falle ein abnormer Niedervoltbogen vorgetäuscht werden würde. Daß das Vorhandensein eines Serienwiderstandes für das Einsetzen der Schwingungen notwendig ist, scheint auch experimentell verifiziert zu sein.

Schließlich wird bei weiterer Erhöhung der Betriebsspannung der Bogen stabil und seine Stromstärke mündet allmählich in den thermionischen Sättigungswert ein.

## Zündspannung.

Die Zündspannung ist nach dem Vorhergehenden als die Spannung definiert, bei der die erste Abweichung vom $V^{3/2}$-Gesetz zutage tritt. Sie ist daher mindestens gleich der kleinsten Anregungsspannung. Diese Folgerung wird durch die meisten Messungen bestätigt, die übereinstimmend zeigen, daß $V_Z$ sich mit steigender Kathodentemperatur, also Stromstärke, von größeren Werten her der kleinsten Anregungsspannung nähert (vgl. Fig. 1).

## Hysteresis.

In ganz besonderem Maße zeigt die Charakteristik des Niedervoltbogens jene unter dem Namen Hysteresis bekannte Erscheinung, daß sich der Verlauf der Charakteristik ändert je nach dem Sinne, in dem sie durchlaufen wird. Daß diese Hysteresisschleifen auch in der statischen Charakteristik auftreten, ist für den Niedervoltbogen typisch und aus seinem Wesen heraus auch vollkommen verständlich. Wir können nämlich nicht annehmen, daß irgendwelche thermischen Einflüsse die statische Hysteresis hervorrufen, da die hier in Frage kommenden Leistungen nicht genügen, die Temperatur des Gases in einer Weise zu verändern, daß dadurch Rückwirkungen auf die Charakteristik entstehen; vielmehr ist hier die Hysteresis bedingt durch eine unverhältnismäßig große Stabilität der Ionisation im Gase, wie sie

eben gerade durch die Annahme der ratenweisen Ionisierung nahegelegt wird. Wir betrachten als Beispiel Fig. 8 aus der Arbeit von Eckart und Compton (24). Sobald die Ionisierungsspannung von *He* (25 Volt) überschritten ist, schnellt der Strom plötzlich in die Höhe

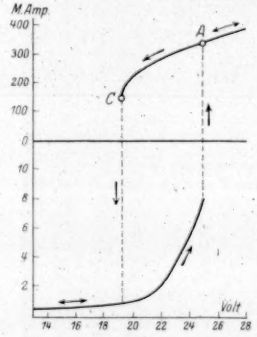



Fig. 8.

auf das 30fache seines Wertes. (Der Serienwiderstand $R$ ist in diesem Falle sehr klein.) Die diesem Strome entsprechende Bogenstruktur — positive Raumladung, Kathodenfall — hält sich nun auch bei Verringerung der Spannung bis zum Werte $V_K$, da bei der immer noch

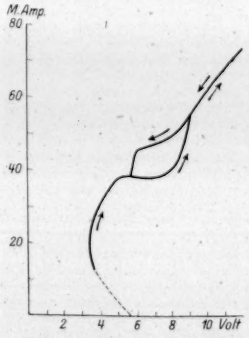



Fig. 9.

großen Stromstärke reichliche Ratenionisierung eintritt. Ist jedoch $V_K$ unterschritten, so hört diese auf, die Raumladung bricht zusammen und der Strom wird auf seinen $V_{1/2}$-Wert abgedrosselt.

An sich ist es natürlich durchaus möglich, daß dieser Umschlag noch weit unterhalb $V_K$ erfolgen kann. Man müßte dann etwa einen Kathodenfall gleich $V_K$ und des weiteren ein umgekehrtes Feld annehmen. Dieser Fall scheint allerdings seltener zu sein. In der Regel ist nämlich die Hysteresisschleife durch die kritischen Spannungen $V_\gamma$ und $V_K$ begrenzt. Als weitere Illustration geben wir noch eine Hysteresischarakteristik in *Hg*-Dampf nach Y. T. Yao (60) (Fig. 9).

## Lichtemission.

Das Zünden des Niedervoltbogens hat natürlich auch eine beträchtliche Vermehrung der Lichtemission zur Folge, und die dabei auftretenden Spektren sind oftmals Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. In erster Linie interessiert dabei die Frage des Einlinienspektrums, d. h. ob es möglich ist, ein Gas zur Emission nur seiner Resonanzlinie anzuregen. Diese Möglichkeit ist vom Standpunkt der modernen Quantentheorie des Atoms aus durchaus zu bejahen und auch experimentell bestätigt worden. Ehe man jedoch den Niedervoltbogen als solchen erkannt hatte, haben derartige Untersuchungen oftmals zu Fehlschlüssen und Verwirrungen bezüglich der Unterscheidung der Ionisierungsspannung und der Resonanzspannung geführt. Compton, Lilly und Olmstead (15) beobachteten z. B. schon bei 20 Volt Elektrodenspannung das ganze Heliumspektrum, das natürlich erst bei der Ionisierungsspannung von 24,5 Volt erscheinen sollte. Ebenso hat T. C. Hebb (31) in Quecksilber das Einlinienspektrum bis herab zu 2,5 Volt erhalten, während das gesamte übrige Spektrum bereits bei der Anregungsspannung 5 Volt erschien. Derartige Beispiele aus der Literatur lassen sich vielfach anführen.

Auf Grund unserer Anschauungen über den Bogenmechanismus können wir bezüglich der Spektren folgendermaßen aussagen: In jedem Bogen haben wir Ionisation, also auch die Möglichkeit zur Anregung des gesamten Bogenspektrums. Erfolgt die Ionisierung ratenweise, so muß die Resonanzlinie an Intensität das übrige Spektrum weit übertreffen, da die Anzahl der angeregten Atome die der vollständig ionisierten überwiegen muß. Ein wirkliches „Einlinien"-Spektrum ist im Niedervoltbogen ebenso undenkbar wie das Fehlen jeglicher Ionisation.

(Eingegangen 12. Februar 1927.)

Literaturverzeichnis.

1) R. Bär, Zeitschr. f. Phys. **31**, 430, 1925.
2) R. Bär, M. v. Laue u. E. Meyer, Zeitschr. f. Phys. **20**, 83, 1923.
3) C. B. Bazzoni u. I. T. Lay, Phys. Rev. **23**, 327, 1924.
4) K. I. v. d. Bijl, Phys. Rev. **10**, 546, 1917.
5) K. T. Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1920.
6) —, Phys. Rev. **20**, 285, 1922.
7) —, Phys. Rev. **21**, 266, 1923.
8) —, Phys. Rev. **15**, 130, 476, 1920.
9) —, Phil. Mag. **40**, 553, 1920.
10) —, Phil. Mag. **43**, 531, 1922.
11) —, Phil. Mag. **45**, 750, 1922.
12) —, Amer. Phys. Soc Wash. April 1922.
13) —, Phys. Rev. **7**, 489, 501, 509, 1916.
14) — u. C. Eckart, Phys. Rev. **25**, 139, 1925.
15) — u. E. G. Lilly u. P. S. Olmstead, Phys. Rev. **16**, 282, 1920.
16) — u. Mc Kurdy, Phys. **24**, 597, 1924.
17) B. Davis, Phys. Rev. **24**, 93, 1907.
18) O. S Duffendack, Phys Rev. **20**, 668, 1922.
19) —, Astrophys. Journ. **60**, 122, 1924.
20) — u. K. T. Compton, Phys. Rev. **23**, 583, 1924.
21) — u. H. Huthsteiner, Phys. Rev. **25**, 501, 1925.
22) C. Eckart, Phys. Rev. **26**, 454, 1925.
23) — u. K. T. Compton, Phys. Rev. **23**, 554, 1924.
24) — —, Phys. Rev. **24**, 97, 1924.
25) — —, Nature **114**, 51, 1924.
26) — —, Science **59**, 166, 1923.
27) — — Phys. Rev. **25**, 111, 1925.
28) P. D Foote u. W. F. Meggers, Phil. Mag **40**, 80, 1920.
29) —, O. Rognley u. F. L. Mohler, Phys. Rev. **13**, 59, 1919.
30) T. C. Hebb, Phys. Rev. **16**, 375, 1920.
31) T. C. Hebb, Phys. Rev. **9**, 372, 1917.
32) —, Phys. Rev. **11**, 170, 1918.
33) —, Phys. Rev. **12**, 482, 1918.
34) —, Phys. Rev. **15**, 130, 1920.
35) Lucy L. Hayner, Phys. Rev. **26**, 364, 1925.
36) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica 4, 42, 1924.
37) F. Horton u. A. C. Davies, Phil. Mag. **42**, 746, 1921.
38) F. M. Kannenstine, Astrophys. Journ. **55**, 349, 1922
39) C. T. Kwei, Phys. Rev. **26**, 537, 1925.
40) I. S. v. d. Lingen u. R. W. Wood, Astrophys. Journ **54**, 149, 1021.
41) L. L. Lockrow, Astrophys. Journ. **63**, 205, 1926.
42) M. Marshall, Astrophys. Journ. **60**, 243, 1924.
43) W. H. Mc Curdy u. P. Dalton, Phys. Rev. **27**, 163, 1926.
44) I C. Mc Lennan, Proc. Phys. Soc. **31**, 1, 1918.
45) R. A. Millikan, Phys. Rev. **9**, 378, 1917.
46) F. H. Newman, Phil. Mag. **49**, 1057, 1925.
47) —, Phil. Mag. **50**, 463, 1925.
48) —, Phil. Mag. **1**, 705, 1926.
49) O. W. Richardson u. C. B. Bazzoni, Nature **98**, 5, 1916.
50) — — Phil. Mag. **34**, 285, 1917.
51) — u. Tanaka, Proc. R. Soc. **108**, 640, 1924.
52) Rogers D. Rusk, Phil. Mag. **1**, 97, 1926.
53) M. Scott, Phys. Rev. **22**, 447, 1923.
54) —, Phys. Rev. **21**, 204, 1923.
55) I. T. Tate, Phys. Rev. **10**, 81, 1917.
56) — u. P. D. Foote, Phil. Mag. **36**, 64, 1918.
57) H. W. Webb, Phys. Rev. **24**, 113, 1924.
58) A. Wehnelt u. H. Bley, Zeitschr. f. Phys. **35**, 338, 1926.
59) R. W. Wood u. S. Okano, Phil. Mag. **34**, 117, 1917.
60) Y. T. Yao, Phys. Rev. **21**, 1, 1923.


# BESPRECHUNGEN.

**E. Stoner, Magnetism and Atomic Structure.** Gr. 8°. XIII u. 371 S. m. 56 Fig. London, Methuen & Co. Ltd. 1926. Geb. sh 18.

Es ist sicher kein Zufall, wenn 1925 in Amerika ein Sammelbericht vom National Research Council in Washington über die Theorien des Magnetismus, 1926 in Frankreich ein Büchlein von Weiß und Foex über den experimentellen Magnetismus und gleichzeitig in England ein voluminöses Buch über „Magnetismus und Atombau" erscheint. Es ist ein Zug der Zeit, der das wachsende Interesse an einem sonst nur wenig geschätzten Wissenszweig, dem Magnetismus, widerspiegelt. Der eine Impuls, der sich jedoch nur wenig in der Öffentlichkeit auswirkt, kommt von den konkurrierenden Anforderungen der Technik. Er macht sich in steigendem Maße in Fachzeitschriften geltend. Der andere — mächtigere — kommt von der reinen Wissenschaft, die ihre Aufmerksamkeit auf einem Umweg über die Optik der Spektren und die Quantentheorie, kurz die Erforschung des Atoms, mehr und mehr dem Magnetismus zuwendet. Für diese Forschungsrichtung ist das Stonersche Buch der sprechendste Ausdruck. Sein Inhalt befaßt sich überwiegend mit dem Magnetismus des Atoms. Nach einer kurzen, überlegen skizzierten historischen Einleitung (Kap. I) behandelt der Verfasser die klassische Theorie des Elektromagnetismus mathematisch (Kap. II) und experimentell (Kap III), um sich dann (Kap. IV) von Ewings Theorie des Ferromagnetismus und Langevins Theorie des Dia- und Paramagnetismus ausgehend, mit der Weißschen Molekularfeldtheorie mehr dem eigentlichen Thema des Buches, dem Atommagnetismus, zuzuwenden. Es folgt zur Vertiefung ein der Quantentheorie gewidmetes Kapitel (Kap. V), in dem die eigenen bahnbrechenden Arbeiten des Verfassers zur Geltung kommen. Kap. VI bringt einen erschöpfenden Überblick über das reiche experimentelle Material zur Magnetonentheorie an Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern, sowie die experimentellen Methoden zu seiner Gewinnung, während im VII. Kap. eine Diskussion der Weißschen Magnetonentheorie gegeben ist. Die nächsten Kapitel sind dem Einstein-de Haas, dem Gerlach-Stern- und dem klassischen Zeeman-Effekt gewidmet (Kap VIII—X). Es folgen Faraday- und Kerr-Effekt, sowie magnetische Doppelbrechung (Kap. XI). Kap. XII enthält eine Ergänzung des VI. Kap. nach der diamagnetischen Seite und das folgende einen Überblick über magnetothermische und Magnetostriktions-Effekte.

Nach diesem einleitenden theoretischen und experimentellen Überblick bringt Stoner in den beiden folgenden Kapiteln eine zusammenfassende Kritik des Atommagnetismus an Hand des periodischen Systems

vom physikalischen (Kap. XIV) und chemischen (Kap. XV) Standpunkt aus, um schließlich anhangsweise (Kap. XVI) einige noch ungelöste Probleme der Atommechanik zu erörtern.

Diese kurze Inhaltsangabe vermag in keiner Weise die Fülle des Gebotenen wiederzugeben; sie soll nur einen Anreiz zur eigenen Lektüre vermitteln. Mit der gekennzeichneten Hinneigung zur modernen Atomphysik ist naturgemäß ein Nachteil verbunden: der der Wandelbarkeit und raschen Veraltung; manches wird schon unter der Feder des Autors überholt. Dagegen vermag auch ein Literaturanhang unberücksichtigter Arbeiten aus den Jahren 1925 und 1926 nicht zu schützen. Wohl aber darf man mit Sicherheit annehmen, daß das Stonersche Buch durch seine ausgezeichnete Darstellung so rasch aufeinanderfolgende Auflagen erleben wird, daß es sich von Jahr zu Jahr dem jeweiligen Stand der Erkenntnis anpassen wird. Besonders hervorgehoben — da bei englisch sprechenden Forschern nicht allgemein bräuchlich — sei die umfangreiche Berücksichtigung fremdsprachlicher Literatur, besonders der deutschen, die etwa 1/3 der am Schluß jedes Kapitels angeführten Nachweise ausfüllt, ein Umstand, der den Autor und die deutsche Forschung ehrt. O. v. Auwers.

---

**I. Peters, Die Grundlagen der Musik.** Einführung in ihre mathematisch-physikalischen und physiologisch-psychologischen Bedingungen. 8°. VIII u. 156 S. Mit 32 Abb. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1927. Geb. M. 7.60.

Der Verfasser gibt auf geringem Raum eine sehr vollständige Darstellung der wichtigsten Grundfragen der physikalischen Musiklehre. Er behandelt zunächst die Grundlagen des Tonsystems einschließlich der Notenschrift, dann die verschiedenen Hilfsmittel zur Erzeugung des Tones, also die musikalischen Instrumente, ferner die Probleme der Raumakustik, endlich die physiologischen und psychologischen Probleme. Die mehr physikalischen Abschnitte des Buches sind offenbar in erster Linie für den Musiker bestimmt; der Physiker wird von ihnen weniger Nützen haben. Die ziemlich zahlreichen und wertvollen Untersuchungen, die in den letzten Jahren über Fragen aus dem Grenzgebiete zwischen Physik und Musik durchgeführt worden sind, scheinen dem Verfasser nur zum Teil bekannt geworden zu sein. Ein Buch z. B. wie das von D. C. Miller: „The science of musical sounds" müßte in einer Darstellung der Grundlagen der Musik wenigstens in der Literatur-Zusammenstellung erwähnt werden. Oder, um ein anderes mehr spezielles Beispiel zu nennen: Angaben wie die S. 119 über die Fähigkeit der Ortsbestimmung einer Schallquelle entsprechen nicht mehr dem heutigen Stande der Wissenschaft. Vielleicht ist die Zurückhaltung, die der Verfasser auch sonst gegenüber den Leistungen der technischen Akustiker beobachtet, an diesen Lücken und Mängeln schuld. Zur Darstellung der Tonsysteme möchte ich bedauern, daß sich der Verfasser nicht dazu entschlossen hat, von vornherein das logarithmische Intervallmaß zu verwenden. Die Befürchtung, daß sich der Musiker dadurch abschrecken lassen würde, halte ich für unbegründet. Auch durch die von Oettingen eingeführte flächenhafte Darstellung der Intervalle hätte sich manche der an sich doch recht trockenen Ableitungen schmackhafter gestalten lassen. Die Vorzüge des Buches treten vor allem in den eigentlich musikalischen und psychologischen Abschnitten hervor. Hier gibt der Verfasser eine sehr sachkundige, auf eingehenden Studien beruhende sehr geschickte Darstellung. Sein Urteil ist bei allem Verständnis für das künstlerisch Musikalische immer das des nüchtern abwägenden Naturwissenschaftlers. Wegen dieser Abschnitte möchte ich das Büchlein auch dem musikliebenden Physiker empfehlen. Man kann aus ihm lernen, daß auf diesem Gebiete die rein physikalische Betrachtungsweise im allgemeinen nicht mehr zum Ziele führt und daß auch von nicht physikalischer, insbesondere von psychologischer Seite viel wertvolle Gedankenarbeit geleistet worden ist. J. Wallot.

---

**Fr. Nölke, Entwicklung im Weltall.** Kosmische Probleme und Hypothesen. (Probleme der kosmischen Physik. VIII.) Gr. 8°. 134 S. mit 4 Tafeln. Hamburg, Henri Grand. 1926. M. 7.50, geb. M. 8.50.

Als genauer Kenner der Kosmogonie gibt Fr. Nölke einen vorzüglichen, allgemeinverständlich gehaltenen Überblick über den Stand der Probleme. In der im 1. Teil gegebenen Darstellung der Entwicklung des Sonnensystems beschränkt er sich nicht darauf, die mannigfachen Hypothesen kritisch darzustellen, er versucht auch einen Weg zu weisen, wie man gegenwärtig allein wohl aus der bestehenden Unsicherheit herauskommen kann. Wir dürfen bei der Darstellung der Entwicklung unseres Sonnensystems nicht von ganz allgemeinen Voraussetzungen über den ursprünglichen Zustand des Systems ausgehen, sondern müssen Sonne, Planeten und Monde schon als etwas in den Ansätzen keimartig Vorhandenes annehmen, aus dem heraus wir die weitere Entwicklung zu verstehen versuchen müssen. Die im 2. Teil behandelte Entwicklung der Sterne und Sternsysteme ist für uns heute einfacher. Wir finden in dem Nebeneinander verschiedener Zustände, die wir beobachten können, einen stärkeren Hinweis auf die zeitlichen Abläufe. Doch auch hier müssen wir uns hüten, allzusehr zu schematisieren. Die Natur ist doch wohl viel reicher an einzelnen Entwicklungsmöglichkeiten, als es zuerst den Anschein hatte. A. Kopff.

---

**H. Bongards, Feuchtigkeitsmessung.** Gr. 8°. VII u. 322 S. Mit 126 Textabbildungen und 2 Tafeln. München und Berlin, R. Oldenbourg. 1926. M. 17.—, geb. M. 19.—.

Wenn auch zunächst für Meteorologie und industrielle Betriebe geschrieben, so gibt dieses Handbuch der Feuchtigkeitsmessung doch auch dem Physiker manches Wertvolle. Die schwierige und noch nicht befriedigend gelöste Aufgabe einer zugleich exakten und bequemen Bestimmung der Luftfeuchtigkeit ist ja von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen worden, und schon die Darstellung der historischen Entwicklung und der grundsätzlichen Fragen der Verfahren ist reizvoll. Alle gebräuchlichen und verwendbaren Methoden werden in dem Buche besprochen. Zur Einführung dient ein Abschnitt über die Physik der Gase und Dämpfe, besonders über die Eigenschaften des Wasserdampfes. Das Absorptions-Wägungsverfahren als exakte Vergleichsgrundlage für alle anderen Methoden, die Taupunkts-, Psychrometer- und Haarhygrometerverfahren bilden den Hauptinhalt des

Buches, die beiden letzteren mit dem breitesten Raum, entsprechend ihrer praktischen Bedeutung. Durch Bezugnahme auf manche eigene Untersuchungen des Verfassers und auf die Erfahrungen der Firma Lambrecht gewinnt das Buch zweifellos an Wert. Unter den Tafeln wird der Fluchtlinienplan zur Psychrometerformel als zeitgemäß und angenehm empfunden werden.

In dem Kapitel über Verdunstung vermißt man die Berücksichtigung des Einflusses der Turbulenz neben der Geschwindigkeit des Windes und einen Hinweis auf die geistreiche Methode von W. Schmidt (Wien), die Verdunstungsgröße durch den „Austausch" zu bestimmen. Auch das Eingehen auf physiologische Gesichtspunkte, wie auf die Dornosche Abkühlungsgröße, auf Schweißverdunstung und Körpertemperatur, wäre in einem sonst so vollständigen Handbuche wohl am Platze und würde seine allgemeine Verwendbarkeit fördern. Aber dies seien Wünsche für eine spätere Auflage; sie beeinträchtigen keineswegs den Wert dieses erfreulich geschriebenen und nützlichen Werkes.

Wigand.

**Arthur Haas, Die Welt der Atome.** (10 gemeinverständliche Vorträge.) 8°. XII u. 130 S. Mit 37 Fig. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1926. Geh. M. 4.80 geb. M. 6.—.

Das Büchlein enthält 10 Vorträge, die für Hörer aller Fakultäten an der Wiener Universität gehalten worden sind. Sie sollen „die Errungenschaften der modernen Atomphysik einem Laienpublikum in möglichst knapper und doch erschöpfender und zugleich leicht verständlicher Form darlegen". Eine schier übergroße Aufgabe, die der Verfasser durch seine bekannte pädagogische Darstellungsweise und durch geschickte Stoffauswahl bewältigt hat. Inhalt der Vorträge: Materie und Elektrizität — Die Bausteine der Atome — Die Quanten des Lichtes — Spektren und Energiestufen — Das Wasserstoffatom — Die Grundstoffe — Das Atom als Planetensystem — Die Molekeln — Die Radioaktivität — Die Umwandlungen der Grundstoffe. Daran schließt sich ein Anhang mit einzelnen grundlegenden Formeln; diese sind im Text dem Zweck des Buches entsprechend fast vollständig vermieden. Den Schluß bildet eine chronologische Übersicht und ein Namensverzeichnis; bei ihnen, sowie im Text, fällt auf, daß die Namen einiger bedeutender deutscher Experimentalphysiker fehlen, die trotz der Beschränkung bei der Namensnennung (Vorwort) vor Brönsted und Royds genannt werden sollten (z. B. bei Kathodenstrahlen. Anregung durch Elektronenstoß, Verweilzeit).

Als Ganzes betrachtet ist das Buch als vollständig gelungen zu bezeichnen; Auswahl und Anordnung des Stoffes sowie die durch zahlreiche Figuren unterstützte Darstellung sind in gleicher Weise geeignet, dem Buch aus den für Atomphysik interessierten Laienkreisen viele Freunde zu erwerben. Darüber hinaus werden die Vorträge, hauptsächlich des geschickten — für populäre Darstellung geeigneten — Aufbaues wegen manchem Schulmann der exakten Naturwissenschaften sehr willkommen sein.

M. Rusch.

**Ambronn-Festschrift** der Kolloidchemischen Beihefte, unter Mitarbeit von Freunden, Verehrern und Schülern herausgegeben von A. Frey und Wo. Ostwald. 8°. 376 S. Mit 92 Fig. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. Geh. M. 18.—.

Zur Feier des 70. Geburtstages von H. Ambronn ist diese Festschrift, die 29 Abhandlungen aus dem Gebiete der Kolloidchemie bringt, herausgegeben worden. Sie liefert außer der persönlichen Widmung und der Hervorhebung der Forschungen Ambronns einige bemerkenswerte Aufsätze mikroskopischer, ultramikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen kolloider Stoffe.

W. Jander.

**R. E. Liesegang, Kolloidchemie.** 2., völlig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. (Naturwissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 6.) 8°. XII u. 176 S. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. Geh. M. 8.—, geb. M. 9.50.

Das Werk gibt eine Zusammenfassung über die großen Fragen der Kolloidchemie durch Aufzählung der in Betracht kommenden Literatur. Es unterscheidet sich von den anderen Lehrbüchern der Kolloidchemie dadurch, daß es statt „abgeklärten Wein gärenden Most", d. h. eine bewußte Hervorhebung der in der Kolloidchemie besonders stark zutage tretenden Unklarheiten und Widersprüche bringt. Wenn auch diese Hervorhebung unbedingt notwendig ist, so wäre im Interesse des Lesers, der sich nicht so sehr auf diesem Gebiete zu Hause fühlt wie der Verfasser, etwas mehr Kritik an manchen Theorien erwünscht gewesen.

W. Jander.

**G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure.** II. Band. 8°. XX u. 759 S. Mit 761 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1926. M. 45.—, geb. M. 48.—.

Dem ersten Band (siehe diese Zeitschrift **25**, 240, 1924) ist nun der zweite, der Schlußband, gefolgt. Er enthält folgende Kapitel:

V. Optik.
1. Die geometrische Optik und die optischen Instrumente. Von H. Erfle. 63 Seiten.
2. Interferenz, Beugung, Polarisation, Doppelbrechung. Von Hans Schulze. 33 Seiten.
3. Technische Spektralanalyse. Von E. Gehrcke. 11 Seiten.
4. Physiologische Optik. Von Hans Schulz. 9 Seiten.
5. Lichttechnik. Von Georg Gehlhoff. 88 Seiten.

VI. Elektrik.
1. Elektrostatik, Hochspannung, Isolation. Von W. O. Schumann. 54 Seiten.
2. Induktivität. Von W. O. Schumann. 18 Seiten.
3. Magnetismus. Von Robert Jaeger. 22 Seiten.
4. Elektrische Einheiten. Von Robert Jaeger. 5 Seiten.
5. Elektrische Meßgeräte. Von Georg Keinath. 33 Seiten.
6. Fernsprech- und Telegraphentechnik. Von Ulfilas Meyer. 35 Seiten.
7. Elektrische Maschinen. Von W. O. Schumann. 78 Seiten.

8. Überspannungen, Schalter, Anlagen. Von W. O. Schumann. 38 Seiten.
9. Radiotelegraphie und -telephonie. Von Eugen Nesper. 72 Seiten.
10. Gasentladungen. Von G. Gehlhoff und R. Seeliger. 76 Seiten.
11. Hochvakuum. Von Friedrich Bergter. 24 Seiten.
12. Röntgentechnik. Von O. Berg und K. W. Hausser. 54 Seiten.

Trotz der vielen Mitarbeiter ist die Einheitlichkeit des Werkes gewahrt. In der Gleichartigkeit der Darstellung ist ein Fortschritt gegenüber dem ersten Band zu verzeichnen. Besonders muß hervorgehoben werden, daß es dem Herausgeber geglückt ist in den verschiedenen Abschnitten, die sich teilweise in dem zu behandelnden Stoffe überschneiden, störende Wiederholungen zu vermeiden. Der Vorteil, der darin liegt, daß jeder Abschnitt aus besonders berufener Feder stammt, kommt somit ungetrübt zur Geltung. Die konzentrierte Art der Darstellung macht das Buch zu einem handlichen Nachschlagewerk, wenn man sich z. B. darüber orientieren will, bis zu welchem Grade einzelne Gebiete der Physik für den Ausbau der Technik und für ihre wissenschaftliche Durchdringung von Bedeutung geworden sind. Die Literaturangaben sind reichlicher als im ersten Band. Man hätte aber vielleicht noch einen Schritt weiter gehen und auch Zeitschriftenaufsätze und Patentschriften häufiger anführen können, z. B. wenn eine Erscheinung oder ein Apparat nur erwähnt, aber nicht näher beschrieben wird. Einen besonderen Vorteil des Werkes erblicke ich in dem reichen Tabellen- und Kurvenmaterial, z. B. im Abschnitt Lichttechnik, und ebenfalls in der Behandlung anderer Dinge, die man in den üblichen Physiker-Werken nicht oder nur sehr dürftig bearbeitet findet.

Überblickt man das Werk als Ganzes, so muß man den Verfassern dankbar sein, daß sie die oft so sehr auseinander strebenden Zweige der Physik in ihrer technischen Anwendung zu einem solchen einheitlichen Lehrbuch verschweißt haben. Mögen sie dadurch für ihre Mühe belohnt werden, daß das Werk die weitgehende Verbreitung findet, die es verdient. Gaede.

**Guertlers Handbuch der Metallographie.** Die thermische Ausdehnung von Dr. A. Schulze. 1. Auflage. Gr. 8°. XVI u. 255 S. Mit 108 Abb. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1926. Geh. M. 18.80.

Im ersten Teil ist die thermische Ausdehnung der reinen Metalle unter möglichst vollständiger Verarbeitung und Wiedergabe des experimentellen Zahlenmaterials dargestellt. Eine knappe, vielleicht allzu knappe Einführung behandelt den Zusammenhang der Wärmeausdehnung mit dem Aufbau und den übrigen kennzeichnenden Körpereigenschaften. Nach einer eingehenden Besprechung und Würdigung der Meßmethoden für Wärmeausdehnung (Fizeausche, Berührungshebel- und Vergleichs-Methode) folgt die Behandlung der Wärmeausdehnung für die einzelnen Metalle in alphabetischer Folge. Ein besonderer Abschnitt ist der Wärmeausdehnung der Einkristalle (Grüneisen und Goens) gewidmet. Der Einfluß, den die Umwandlung des inneren Aufbaus, Druck und Zug und Aggregatsänderungen auf die Wärmeausdehnung haben, wird kurz gestreift.

Den weitaus größeren Teil des Buches füllt mit Recht die Darstellung der Wärmeausdehnung der Legierungen. Die bei der Erforschung der übrigen konstitutiven Eigenschaften bewährte Einteilung der Legierungen in 4 Gruppen (1. heterogene, 2. unbegrenzte Mischkristallbildung, 3. begrenzte Mischkristallbildung, 4. Verbindungsbildung) erweist sich auch bei der Wärmeausdehnung als wertvolles Einteilungsmoment, soweit es die geringe Vollständigkeit der vorhandenen Messungen zu übersehen gestattet. Überhaupt erscheint es dem Ref. wichtig und verdienstvoll, daß durch die vorliegende sorgfältige Zusammentragung des vorhandenen Materials, auf dessen große Lückenhaftigkeit mit Nachdruck hingewiesen und zur Vervollständigung in bestimmten wesentlichen Richtungen dadurch angeregt wird. Am Schluße des Buches sind übersichtliche Tabellen und Diagrammtafeln, die die untersuchten Metalle zusammenfassen, gegeben. Bezüglich der beigegebenen Diagramme wäre es Ref. erwünscht erschienen, die Legende zu den einzelnen Abbildungen so zu gestalten, daß der Sinn jedes Schaubildes auch ohne näheres Studium des Buchinhaltes verständlich wird. So enthalten z. B. die Figuren 9, 17, 18 und 19 je zwei Kurven, die einerseits die Länge, andrerseits den Ausdehnungskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, ohne daß ersichtlich ist, welche der beiden Kurven die Länge, und welche den Ausdehnungskoeffizienten darstellt. Die beiden Kurven sind durch Kreuze, bzw. Ringe voneinander unterschieden, in den 4 angeführten Figuren ist jede der beiden Kurven abwechselnd einmal durch Ringe, einmal durch Kreise dargestellt, so daß eine gewisse Aufmerksamkeit beim Betrachten der Figuren notwendig ist, wenn Mißverständnisse vermieden werden sollen. Auf Seite 99 muß der Ausdruck für die Länge des Metallstabes richtig lauten: $l = l_0 \cdot (1 + \beta_1 t + \beta_2 t^2)$.

Die im vorstehenden referierte neue Lieferung des großen Guertlerschen Handbuches der Metallographie von A. Schulze bildet ein stattliches Buch, das sehr wohl auch als in sich abgeschlossenes Ganze Verbreitung und Benutzung verdient und finden wird.

K. Lichtenecker.

**R. Richter, Elektrische Maschinen.** I. Band: Allgemeine Berechnungselemente und Gleichstrommaschinen. Gr. 8°. X u. 630 S. Mit 453 Textabbildungen. Berlin, J. Springer. 1924. Geb. M. 27.—.

Bücher über elektrische Maschinen gibt es in großer Zahl, darunter ausgezeichnete Werke, die meist schon älter, immer wieder neu aufgelegt werden und durch eingehende Umarbeitung dem derzeitigen Stande von Technik und Forschung angepaßt werden. Aber auch bei der sorgfältigsten Umarbeitung läßt sich nicht vermeiden, daß solche Bücher allmählich Alterserscheinungen zeigen. Es geht ihnen wie manchen Gebäuden, die immer wieder durch Anbauten vergrößert werden und so ihren Zweck, alles das zu umfassen, was hineingehört, zwar noch erfüllen, die aber, auch wenn die Erweiterung von einem noch so geschickten Architekten ausgeführt wird, im Grunde doch nur Flickwerk bleiben und mit einem neuen, von vornherein in einheitlicher Linie aufgeführten Bauwerk nicht zu vergleichen sind.

So bestand auch zweifellos das Bedürfnis nach einer neuen einheitlichen Darstellung des wichtigsten Gebietes der Elektrotechnik, der elektrischen Maschinen; und es ist daher sehr zu begrüßen, daß in dem Richterschen, auf zwei Bände berechneten Werk, von dem hier der I. Band vorliegt, jetzt eine solche aus einem Guß gegossene Darstellung gegeben wird, zu begrüßen um so mehr, als sie von einem Autor

kommt, der die Praxis aus eigener, früher in leitender Industriestellung erworbenen Erfahrung kennt, aber genügenden Abstand von ihr hat, um über den Nöten des Alltags zu stehen, und den anderseits eine vieljährige Hochschullehrerfahrung zu einer solchen Darstellung besonders berufen erscheinen läßt.

Das Werk ist als Lehrbuch gedacht und stellt eine erweiterte Wiedergabe der regelmäßigen Kursusvorlesungen des Verfassers dar. Der vorliegende I. Band gibt zunächst als Einleitung eine kurze Übersicht über die physikalischen Grundlagen; an manchen Stellen vielleicht etwas reichlich knapp (Vektoren und Vektorfelder werden zusammen auf $4^1/_2$ Seiten abgehandelt!). Der Rest des Bandes besteht aus zwei annähernd gleich großen Teilen: einer allgemeinen Einführung in den Elektromaschinenbau und einer speziellen Behandlung der Gleichstrommaschinen; im zweiten Bande sollen die Wechselstrommaschinen und Transformatoren behandelt werden.

Auf dem verhältnismäßig knappen Raum ist eine außerordentliche Fülle von Tatsachenmaterial und Rechnungsergebnissen verarbeitet; es ist wohl nicht zu viel gesagt, daß von dem, was für unsere Kenntnis des abgehandelten Gebietes von Wichtigkeit ist, nichts fehlt. Trotz dieser Fülle des Stoffes ist die Darstellung, dank einer straffen Gliederung und klaren Herausheben des Wesentlichen, einheitlich und übersichtlich und trotz Knappheit gründlich und eindringlich. Was gegenüber den älteren Lehrbüchern angenehm auffällt, ist die Verwendung der höheren Mathematik, von der zwar sparsam, aber da, wo es nötig ist, auch ohne Scheu vor schwierigen Dingen Gebrauch gemacht wird. Kurz, ein ausgezeichnetes Lehrbuch von hohem wissenschaftlichen Niveau, dem nicht nur bei den Studierenden der Elektrotechnik weiteste Verbreitung zu wünschen ist, sondern das auch dem Physiker, der sich über den heutigen Stand des Elektromaschinenbaus oder irgendeiner Spezialfrage orientieren will, wärmstens empfohlen werden kann; letzteres um so mehr, als im Gegensatz zu manchen älteren Büchern den rein technisch konstruktiven Fragen nur ein verhältnismäßig knapper Raum gewidmet ist (das Kapitel über den Entwurf der Gleichstrommaschine umfaßt nur 50 Seiten).

Auf eine Einzelheit mag noch hingewiesen sein, die bei den Physikern Interesse und vielleicht auch Kopfschütteln erregen wird. Es wird hier versucht, einmal Ernst zu machen mit den seit einigen Jahren in der Elektrotechnik aufgetauchten Bestrebungen, für die magnetischen Vektoren $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ andere Einheiten einzuführen. Durch diese neuen Einheiten sollen nicht nur der auch von den Physikern vielfach als unbequem empfundene Faktor $4\pi$ in der I. Maxwellschen Gleichung, sondern auch die Zehnerpotenzen beseitigt werden, die beim Übergang zum praktischen Volt-Ampere-System in den beiden Gleichungen auftreten. Das wird, zurückgehend auf die Systematik von E. Cohn in sehr einfacher, aber etwas gewaltsamer Weise dadurch erreicht, daß die beiden Hauptgleichungen unter Fortlassung aller Zahlenfaktoren als Definitionsgleichungen der Einheiten für $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ verwendet werden, so daß sich $\mathfrak{H}$ in Amp. cm, $\mathfrak{B}$ in Voltsec/cm$^2$ ergibt. Das Verhältnis $\mathfrak{B}/\mathfrak{H} = H$ ist dann keine reine Zahl mehr, sondern drückt sich in Henry/cm aus und hat für den leeren Raum den Betrag

$$H_0 = 4\pi \cdot 10^{-9} \text{ Henry/cm}.$$

Die Physik wird diese einseitig auf die elektromagnetische Praxis zugeschnittene Lösung, die nicht nur die tief im Wesen der Erscheinungen liegende Verwandtschaft der Vektoren $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ ignoriert, sondern auch die Symmetrie der Maxwellschen Gleichungen, sobald man den Verschiebungsstrom hinzunimmt, über den Haufen wirft, wohl kaum jemals annehmen, und so tragen diese Bestrebungen die Gefahr einer Kluft zwischen Theorie und Praxis in sich, die im Interesse des Unterrichts wie der Forschung gleichermaßen zu bedauern wäre. Trotzdem glaube ich nicht, daß diese Gefahr sehr groß ist, und als Beleg für diesen Optimismus mag gerade das vorliegende Buch dienen. Hier ist der ehrliche Versuch gemacht, die neuen Einheiten praktisch zu verwenden. Der Erfolg ist nicht gerade ermutigend, er zeigt, daß den neuen Einheiten auch praktische Nachteile anhaften, die einmal in ihrer unbequemen Größe liegen (die praktisch vorkommenden Maximalwerte von $\mathfrak{B}$ und $H$ haben in den neuen Einheiten die Größenordnung $10^{-4}$) so daß man, wenn man praktisch mit ihnen rechnen will, die Einheiten durch Multiplikation mit geeigneten Zehnerpotenzen verkleinern muß und dadurch doch wieder die Zehnerpotenzen in die Formeln hineinbekommt; und der ominöse Faktor $4\pi$ ist auch nicht verschwunden, sondern in der Permeabilität $H_0$ des leeren Raumes versteckt und kommt, sobald man es mit Feldern in Luft zu tun hat, aus seinem Versteck wieder hervor. Der Verfasser vermeidet diese Nachteile vernünftigerweise dadurch, daß er bei den Zahlenrechnungen $\mathfrak{B}$ doch wieder in der bewährten Einheit des Gauß mißt und dazu außer der oben definierten „absoluten" Permeabilität $H$ noch die „relative" Permeabilität $H/H_0$ einführt, die mit dem sonst üblichen $\mu$ identisch ist. Der Erfolg der Einführung der neuen Einheiten ist also der, daß jetzt Induktion und Permeabilität sogar in der Dimension verschiedenen Einheiten gemessen werden. Bei diesen auch vom rein praktischen Standpunkt bedenklichen Nachteilen der neuen Einheiten ist kaum anzunehmen, daß sie sich auch nur in der Elektrotechnik durchsetzen werden; hier zur Klärung beigetragen zu haben, scheint mir ein besonderes Verdienst des Richterschen Buches. Busch.

## Personalien.

**Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.**

**Habilitiert:** An der Universität Freiburg i. B. Dr. Wilhelm Kast für Physik, an der Universität Würzburg Dr. Wilhelm Jander, Dr. Georg Maria Schwab sowie Dr. Erwin Wendehorst an der Technischen Hochschule Braunschweig für Chemie, an der Universität München Dr. Ing. Clemens Schöpf für anorg. Chemie.

**Ernannt:** Der Oberingenieur der Siemens-Schuckert-Werke Dr. Walther Windel zum Honorarprofessor für Elektrizitätswirtschaft an der Technischen Hochschule Berlin, das wissenschaftliche Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie Professor Dr. Herbert Freundlich zum stellvertretenden Direktor desselben, der Privatdozent für Meteorologie an der Universität Gießen Dr. Wilhelm Peppler zum a. o. Professor ebenda.

**In den Ruhestand:** Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Jena Hofrat Dr. Felix Auerbach, der ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Otto Krigar-Menzel, der a. o. Professor für Mikroskopie an der Universität Jena Dr. Hermann Ambronn, der Direktor des Nobel-Instituts für physikalische Chemie Professor Dr. Svante Arrhenius (von der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften wurde ihm eine Ehrenpension zuerkannt).

**Gestorben:** Der emer. Präsident der Johns Hopkins University und frühere ord. Professor der Chemie daselbst Dr. Ira Remson, der Mathematiker Dr. Ludwig Großmann in Wien.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.